



HAL
open science

Développement d'un matériau à base d'acétate de cellulose par plastification réactive en extrusion

Camille Decroix

► **To cite this version:**

Camille Decroix. Développement d'un matériau à base d'acétate de cellulose par plastification réactive en extrusion. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSES064 . tel-02896408

HAL Id: tel-02896408

<https://theses.hal.science/tel-02896408v1>

Submitted on 10 Jul 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 : 2019LYSES064

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 MATERIAUX

Soutenue publiquement le 17/12/2019, par :
Camille DECROIX

**Développement d'un matériau à base
d'acétate de cellulose par plastification
réactive en extrusion**

Devant le jury composé de :

Thiebaud-Roux Sophie	Professeur	INP-ENSIACET	Rapporteuse
Heux Laurent	Directeur de recherche	CERMAV	Rapporteur
Budtova Tatiana	Directeur de recherche	Mines ParisTech	Examinatrice
Fleury Etienne	Professeur	INSA Lyon	Président du jury
Vergelati Caroll	Docteur	Solvay RICL 87	Examineur
Chalamet Yvan	Professeur	Université Jean Monnet	Directeur de thèse

**Je dédie cette thèse à ma mère,
À mes frères,
À ma grand-mère et mon grand-père.**

REMERCIEMENTS

Le travail consigné dans ce manuscrit n'est pas uniquement le fruit d'un investissement personnel, c'est celui de l'ensemble du laboratoire IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères UMR 5223) de Saint-Etienne avec qui j'ai eu le plaisir de vivre cette aventure unique sur le plan humain et scientifique.

En premier lieu, je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse M. Yvan CHALAMET qui m'a donné l'opportunité de travailler sur ce sujet pour son soutien et sa confiance au cours de ces trois dernières années. J'ai beaucoup appris à ses côtés grâce à ses qualités pédagogiques et ses compétences scientifiques. Ce travail n'aurait pu être réalisé sans son appui.

Je tiens également à remercier mes encadrants Solvay, M. Olivier CHAUBET, M. Caroll VERGELATI et Mme Alexandra ARGOUD pour l'intérêt qu'ils m'ont porté en me confiant ce sujet de recherche et pour les nombreuses conversations scientifiques que nous avons eues. Je remercie aussi tous les représentants des entreprises et laboratoires partenaires du projet. Ce fut un plaisir de travailler avec vous.

Je remercie FLEURY Etienne pour avoir accepté de présider le jury de thèse, ainsi que THIEBAUD-ROUX Sophie et HEUX Laurent pour avoir accepté de juger mon travail.

Je souhaite également dire merci à toutes les personnes qui ont accepté de m'aider durant ces trois années et plus particulièrement M. Carlos FERNANDEZ DE ALBA, M. Guillaume SUDRE, Mme Caroline PILLON et M. Cyril BENOIT.

Je veux témoigner toute ma gratitude à Christian CARROT directeur de l'UMR 5223 et à Jean Charles MAJESTE directeur du laboratoire IMP de Saint-Etienne.

De manière beaucoup moins formelle je tiens à remercier tous les membres du bureau 9:

- Kelly, avec qui j'ai partagé la majeure partie de mon temps à l'université. Réaliser notre thèse dans le même laboratoire et le même bureau est un bel aboutissement de ces nombreuses années ensemble.
 - Nadège, ma copine capricorne, née le même jour de la même année. Je crois que l'on peut dire que c'était vraiment un excellent cru !
 - Xavier, mon référent « acétate de cellulose », « questions nulles d'orthographe » et « bières ». Merci pour ton aide précieuse notamment au début de ma thèse. Trugarez !
-

-
- Ilhem, une excellente ambassadrice de Sfax qui nous a fait découvrir les délicieux gâteaux de madame Masmoudi.
 - Benjamin, le « petit » dernier arrivé. Tu es un peu le grand enfant du groupe qui n'arrive pas à avaler un médicament, mais j'ai adoré me moquer de tes coupes de cheveux.
 - Oliver, l'ancien du bureau. Un vrai « OK Google » pour nous.

Je souhaite également dire merci aux « girls » Carine et Manon ; nous partageons ensemble une super conversation WhatsApp très riche scientifiquement ! J'espère continuer à boire de bonnes bouteilles de vin avec vous.

Merci à Shaobo, mon « chinois » préféré, ainsi qu'à Xiang. J'ai bien ri(z) en vous regardant apprendre à skier ... Et je rigole encore.

A Benoit, le monsieur muscle et la pipelette du groupe, merci pour ton aide sur Ludovic.

Je remercie aussi Mariam, Alessandro, Nanjunda, Wissam, Bastien, Dara, Miriam, Marwa, Nelmary, Julien, Nikhil, Kedafi et Teddy.

Un merci particulier à Melinda qui a toujours répondu présente lorsque j'avais des questions et dont la bonne humeur égaye les couloirs du laboratoire (et aussi qui fait les meilleurs cookies au beurre de cacahouète qui puisse exister).

Merci à Frédéric P. qui me supporte depuis ma première année de licence et à qui j'ai littéralement sauvé la vie !

A Nathalie, pour son aide en chimie et nos nombreuses et très agréables discussions.

A Lucie, mon professeur de pâtisserie qui a toujours le mot pour rire. C'était un plaisir de préparer les TP avec toi.

A Fabien, Claude, Frédéric B, Marlène, Gilles, Corine et Benoit B.

Je souhaite aussi adresser mes remerciements à ma maman, Éric et mes frères qui ont été mes plus fidèles soutiens durant ces 3 années, et à ma grand-mère qui a eu la lourde charge de corriger l'orthographe de ce manuscrit.

Encore merci à vous tous.

VALORISATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Brevet déposé

Decroix Camille, Chalamet Yvan, Chaubet Olivier et Vergelati Caroll

Cellulose acylates comprising plasticizers covalently bonded thereto

Articles soumis

Decroix Camille, Chalamet Yvan, Sudre Guillaume, Vergelati Caroll

**Thermo-mechanical properties and blend behaviour of cellulose acetate/lactates and acid systems:
Natural-based plasticizers**

Decroix Camille, Chalamet Yvan

**Extruded cellulose acetate/lactates and acid bio-based blends: rheological characterisation and
mechanical properties**

Decroix Camille, Chalamet Yvan, Chaubet Olivier, Vergelati Caroll

Study of internal plasticization of cellulose acetate by reactive processing with octanoic acid.

Articles en cours de finalisation

Decroix Camille, Chalamet Yvan

Kinetic of trans-esterification of ethyl or butyl lactate.

Présentation orales en congrès

Decroix Camille, Chalamet Yvan, Chaubet Olivier et Vergelati Caroll

Développement d'un matériau à base d'acétate de cellulose par plastification réactive en extrusion

46^{ème} JEPPPO (Journées d'études des Polymères)

Gif-sur-Yvette - France - 23, 28 Septembre 2018

Decroix Camille, Chalamet Yvan, Chaubet Olivier et Vergelati Caroll

Development of cellulose acetate-bases material by reactive plasticization in extrusion

2018 MoDeSt Conference (Modification, Degradation and Stabilisation of Polymers)

Tokyo - Japon - 2, 6 Septembre 2018

LISTE DES ABREVIATIONS

MATERIAUX

CA	Acétate de cellulose
AGU	Unités anhydroglucose
DEP	Phtalate de diéthyle
TA	Triacétine
ELL	Lactate d'éthyle
BL	Lactate de butyle
AO	Acide octanoïque
CL	Caprolactone
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene
HCl	Acide hydrochlorique

TECHNIQUES

RMN	Résonnance magnétique nucléaire
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
DMA	Analyse mécanique dynamique
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
WAXS	Diffraction des rayons X aux grands angles
ATG	Analyse thermogravimétrique
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscope électronique à balayage

LEXIQUE

DS	Degré de substitution
T _g	Température de transition vitreuse
T _f -T _m	Température de fusion
T _{d_{5%}}	Température correspondant à 5% de perte de poids
T _{d_{max}}	Température correspondant au maximum de la dérivée première de la courbe ATG
tanδ	Angle de perte
E'	Module de conservation

E''	Module de perte
E_a	Energie d'activation
E	Module de Young
η_∞	Viscosité newtonienne à gradient de vitesse infini
η_0	Viscosité newtonienne
λ	Temps caractéristique de la transition entre le régime newtonien et le pseudo-plastique
$\dot{\gamma}$	Cisaillement
δ_d	Paramètre de solubilité des forces de dispersion
δ_p	Paramètre de solubilité des forces polaires
δ_h	Paramètre de solubilité des forces hydrogène
δ_t	Energie totale de cohésion

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 – Bibliographie	5
1.1 La cellulose	10
1.1.1 Structure.....	10
1.1.2 Liaison hydrogène	11
1.1.2 Cristallinité.....	11
1.2 Les dérivés cellulosiques	13
1.3 L'acétate de cellulose	14
1.3.1 Histoire et applications.....	14
1.3.2 Synthèse industrielle	17
1.4 Quelques propriétés de l'acétate de cellulose non plastifié	20
1.4.1 Solubilité dans les solvants couramment rencontrés	20
1.4.2 Solubilité : utilisation des paramètres de Hansen.....	21
1.4.3 Propriétés thermiques de l'acétate de cellulose.....	23
1.4.4 Propriétés thermomécaniques de l'acétate de cellulose.....	25
1.5 La plastification externe de l'acétate de cellulose	26
1.5.1 Généralités sur les plastifiants	26
1.5.2 Particularités et fonctions des plastifiants	27
1.5.3 Différentes théories définissant les mécanismes de plastification	28
1.5.4 Les plastifiants de l'acétate de cellulose	30
1.5.5 Propriétés des acétates de cellulose plastifiés.....	30
1.6 Modification chimique de l'acétate de cellulose	40
1.6.1 Greffage par estérification	41
1.6.2 Greffage par trans-estérification.....	42
1.6.3 Cas particulier de la ROP	43
1.6.4 Paramètres influençant le greffage.....	44
1.6.5 Etat de l'art.....	46

1.7	Extrusion réactive	61
1.7.1	L'extrudeuse bi-vis corotative	61
1.7.2	Le procédé	64
1.7.3	Les paramètres d'influence du greffage.....	65
1.8	Conclusion	67
CHAPITRE 2 – Matériels et méthodes		69
2.1	Matériaux	73
2.1.1	L'acétate de cellulose	73
2.1.2	Les différents plastifiants	73
2.1.3	Les catalyseurs.....	74
2.2	Méthodes de préparation des échantillons	75
2.2.1	Préparation des échantillons avec plastification externe	75
2.2.2	Réactions modèles illustrant le greffage	78
2.2.3	Préparation des échantillons avec plastification interne	79
2.3	Méthodes d'analyses.....	80
2.3.1	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	80
2.3.2	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	83
2.3.3	Analyse thermogravimétrique (ATG)	84
2.3.4	Diffusion de rayons X aux petits et grands angles (SAXS et WAXS)	84
2.3.5	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	86
2.3.6	Analyse mécanique dynamique (DMA).....	86
2.3.7	Rhéomètre capillaire	87
2.3.8	Le microscope électronique à balayage (MEB)	90
2.3.9	Essais de traction.....	91
2.3.10	Choc Charpy.....	92
2.4	Caractérisation de la matrice polymère	92
2.4.1	Détermination du degré de substitution.....	92
2.4.2	Propriétés thermomécaniques.....	93

2.4.3	Cristallinité.....	94
CHAPITRE 3 – Plastification externe de l’acétate de cellulose.....		97
3.1	Introduction.....	101
3.2	Propriétés thermomécaniques et structure du mélange [Article 1]	104
3.2.1	Introduction.....	104
3.2.2	Materials & methods.....	105
3.2.3	Results and discussion.....	107
3.2.4	Conclusions.....	115
3.3	Comportement aux grandes déformations et propriétés mécaniques [Article 2].....	116
3.3.1	Introduction.....	116
3.3.2	Materials.....	117
3.3.3	Experimental procedure.....	117
3.3.4	Results and discussion.....	118
3.3.5	Conclusions.....	128
3.4	Conclusion	129
CHAPITRE 4 – Réactions modèles du greffage.....		131
4.1	Introduction.....	134
4.2	Réactions modèles sur un alcool secondaire	135
4.2.1	Estérification en présence de l’acide octanoïque	135
4.2.2	Trans-estérification en présence de lactates [Article 3].....	142
4.3	Réactions modèles sur les fonctions acétyles	149
4.3.1	Trans-estérification en présence de l’acide octanoïque	149
4.3.2	Trans-estérification en présence de lactates	150
4.4	Conclusion	151
CHAPITRE 5 – Plastification interne de l’acétate de cellulose		153
5.1	Introduction.....	156
5.2	Etude de la plastification interne de l’acétate de cellulose avec l’acide octanoïque [Article 4]	159

5.2.1	Introduction.....	159
5.2.2	Materials & methods.....	161
5.2.3	Results and discussion.....	164
5.2.4	Conclusions.....	170
5.3	Etude de la plastification interne de l'acétate de cellulose avec les lactates	171
5.3.1	Greffage voie solvant.....	171
5.3.2	Greffage par extrusion réactive.....	172
5.4	Conclusion	173
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	175
	Références	181
	ANNEXES.....	189
	Table des figures	197
	Table des tableaux	204

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, les polymères occupent une place importante dans notre quotidien. Leur nature très diversifiée leur confère une grande polyvalence d'utilisation. En effet, chacun d'eux est destiné à un usage spécifique. Les polymères sont couramment utilisés dans les secteurs de l'emballage et du conditionnement, du bâtiment, du médical, de l'agriculture ou encore de l'hygiène. Certains polymères sont même indissociables de leurs utilisations. C'est le cas par exemple des bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET) ou des fenêtres et canalisation en polychlorure de vinyle (PVC).

La majorité des polymères utilisés dans l'industrie sont des polymères synthétiques obtenus à partir des ressources fossiles, non renouvelables, en raison de leur faible coût de production et de leurs excellentes propriétés. Bien que les matières plastiques puissent être recyclées et réutilisées, une grande majorité est mise en décharge en raison de leur contamination par les utilisations finales.

Une des approches proposées pour résoudre ce problème est donc l'utilisation de polymères naturels obtenus à partir de ressources renouvelables.

Historiquement, les polymères bio-sourcés (tel que le caoutchouc naturel provenant de l'hévéa) ont été utilisés par l'industrie bien avant les polymères synthétiques. L'utilisation industrielle du pétrole, bien que connue et utilisée depuis l'antiquité, date de la seconde moitié du XIX^{ème} siècle. C'est à partir de cette époque que les polymères naturels ont été largement remplacés par des polymères synthétiques à base de pétrole.

Les polymères obtenus à partir de ressources renouvelables ont fortement attiré l'attention au cours de ces dernières années. Ils représentent un secteur jeune et innovant avec un énorme potentiel économique. Cela est principalement dû aux préoccupations environnementales et à la prise de conscience générale liée à la disponibilité de plus en plus limitée des ressources pétrolières.

Le marché mondial des bioplastiques devrait se développer continuellement au cours des prochaines années. Selon « European Bioplastics », la production mondiale de polymères bio-sourcés devrait passer d'environ 1.17 millions de tonnes en 2017 à environ 1.35 millions tonnes d'ici 2022 [1].

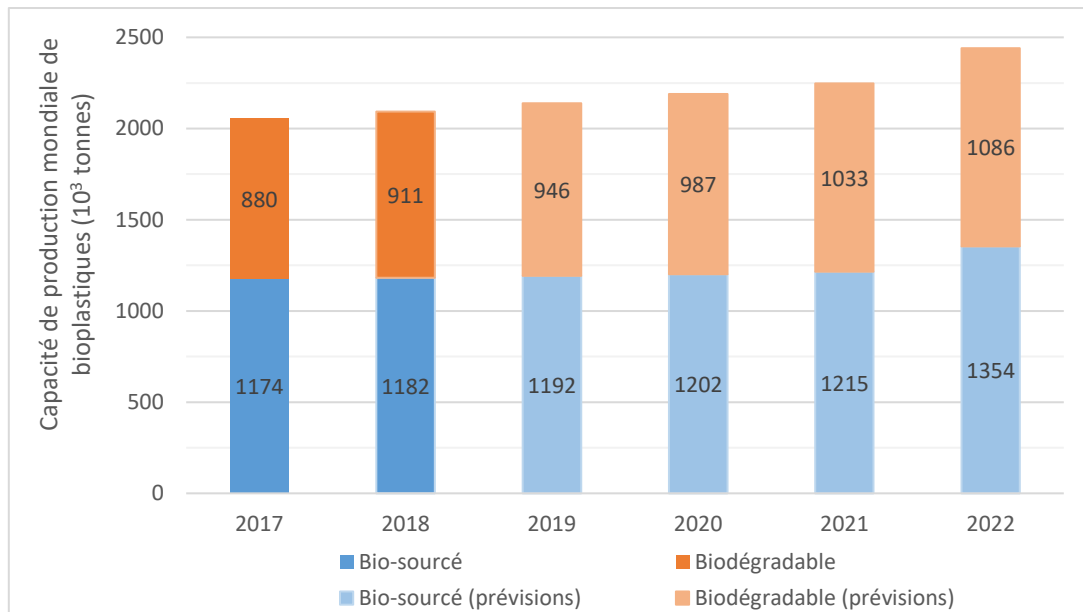


Figure 1: Capacité de production mondiale de bioplastiques d'après [1]

Il existe quatre grandes familles de polymère d'origine biologique :

- Les polysaccharides

Ils proviennent d'organismes vivants et entrent dans la composition d'un grand nombre de cellules. Les polysaccharides les plus courants sont la cellulose, l'amidon, la chitine et le chitosan. Ces polymères sont constitués de motifs D-glucopyranose reliés par des liaisons acétales.

- Les protéines ou polypeptides

Les protéines utilisées dans leurs états naturels sont ni fusibles ni solubles avant dégradation (laine, soie...). Ce sont des copolymères des 20 acides α -aminés naturels. Les peptides sont des protéines de faible dimension.

- Les polyesters synthétisés par des bactéries

Ils sont produits par les cellules. Ce sont des bio-polymères thermoplastiques très cassants.

- Les polynucléotides

Cette sous classe se compose de l'ADN (acide désoxyribonucléique) et l'ARN (acide ribonucléique). Leur motif de répétition appelé nucléotide comprend un phosphate, un sucre et une base.

Les polysaccharides, et plus particulièrement la cellulose (qui est le polymère naturel le plus abondant), présentent donc un fort intérêt industriel.

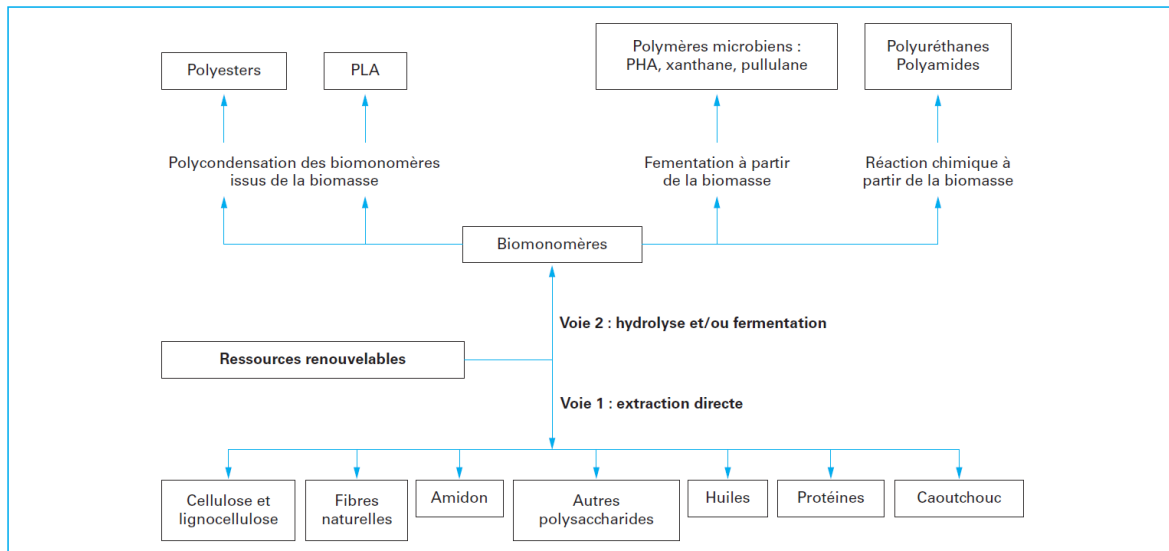


Figure 2 : Voies d'obtention des polymères bio-sourcés [2]

L'acétate de cellulose (CA) est un dérivé cellulosique produit par le groupe SOLVAY depuis presque 100 ans. Ce polymère possède une température de fusion du même ordre de grandeur que sa température de dégradation. Cette absence de gammes de températures accessibles entre la fusion et la dégradation, ainsi que la structure particulière de ce type de matériau (liaisons hydrogènes inter et intra-chaînes) ne permettent pas sa mise en forme directe par des procédés en voie fondue.

Ces travaux proposent donc de plastifier par extrusion réactive l'acétate de cellulose afin de lui conférer un comportement thermoplastique. C'est-à-dire greffer un plastifiant de façon covalente à la chaîne polymère dans le but de diminuer la température de transition vitreuse (Tg) du matériau et également d'augmenter son volume libre de manière à diminuer les liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires.

L'idée du projet est de mettre en œuvre une chimie réactionnelle sur les groupements hydroxyles disponibles.

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères IMP (UMR 5223) à l'Université Jean Monnet UJM de Saint-Etienne. Cette thèse a été dirigée par le Professeur Yvan Chalamet et supervisée par Olivier Chaubet et Caroll Vergelati représentant la société SOLVAY.

Ce mémoire s'articule en cinq parties :

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique dans le but d'apporter les informations nécessaires à la compréhension de ces travaux de thèse. Cela permettra d'appréhender l'histoire et la

synthèse de l'acétate de cellulose, un polymère d'origine bio-sourcé. Mais également de prendre connaissance des principes de plastification externe et interne et de leurs applications à cette matrice.

Un second chapitre aura pour objectif de présenter les matières premières, les différents protocoles expérimentaux et techniques utilisées pour ces recherches. Il permettra également de présenter une brève caractérisation de l'acétate de cellulose.

Le troisième chapitre permettra de mettre en évidence le comportement des mélanges avec un plastifiant externe, que ce soit d'un point de vue thermique, rhéologique ou mécanique. En effet, comprendre la structuration des mélanges, connaître leurs comportements à l'état fondu aux grandes déformations ainsi que leurs réponses aux sollicitations mécaniques, est essentiel pour le choix du procédé de mise en forme et l'utilisation finale d'un produit.

Utiliser des molécules plastifiantes de l'acétate de cellulose et susceptibles de réagir avec les différentes fonctions présentes sur sa macromolécule, permet de s'affranchir d'un plastifiant transitoire lors de l'étape d'extrusion réactive. C'est pourquoi dans le quatrième chapitre, la réactivité des plastifiants sur des synthons simulant la réactivité d'un alcool secondaire et d'une fonction acétyle de la chaîne de polymère sera étudiée. Cela permettra de connaître le type de réactions pouvant se produire lors de l'extrusion réactive mais également de mettre en évidence l'influence de facteurs tels que la présence de catalyseur et la température.

Enfin, le cinquième chapitre étudiera la plastification interne de l'acétate de cellulose. Autrement dit la formation de liaisons covalentes entre le polymère et le plastifiant. Dans un premier temps, afin de vérifier si la réaction a lieu, elle sera réalisée en voie solvant. Le greffage sur les chaînes de CA est relativement complexe, essentiellement dû à l'encombrement stérique de la structure cyclique et lié à la présence des liaisons l'hydrogènes limitant l'accessibilité aux groupes hydroxyles libres non substitués. Dans un second temps la réaction de greffage sera conduite en extrudeuse. L'effet de la plastification interne sera analysé et pourra ensuite être comparé à celui de la plastification externe.

CHAPITRE 1 – Bibliographie

1.1	La cellulose	10
1.1.1	Structure.....	10
1.1.2	Liaison hydrogène	11
1.1.2	Cristallinité.....	11
1.2	Les dérivés cellulosiques	13
1.3	L'acétate de cellulose	14
1.3.1	Histoire et applications.....	14
1.3.2	Synthèse industrielle	17
1.3.2.1	Activation de la cellulose.....	17
1.3.2.2	Estérification (ou acétylation) de la cellulose.....	18
1.3.2.3	Hydrolyse du triacétate de cellulose	19
1.3.2.4	Etapas complémentaires : précipitation et purification.....	20
1.4	Quelques propriétés de l'acétate de cellulose non plastifié.....	20
1.4.1	Solubilité dans les solvants couramment rencontrés	20
1.4.2	Solubilité : utilisation des paramètres de Hansen.....	21
1.4.3	Propriétés thermiques de l'acétate de cellulose.....	23
1.4.4	Propriétés thermomécaniques de l'acétate de cellulose.....	25
1.5	La plastification externe de l'acétate de cellulose	26
1.5.1	Généralités sur les plastifiants	26
1.5.2	Particularités et fonctions des plastifiants	27
1.5.3	Différentes théories définissant les mécanismes de plastification.....	28
1.5.4	Les plastifiants de l'acétate de cellulose	30
1.5.5	Propriétés des acétates de cellulose plastifiés.....	30
1.5.5.1	Influence sur les propriétés thermiques	30
1.5.5.2	Limite de miscibilité partielle	33
1.5.5.3	Influence sur les propriétés mécaniques	37
1.5.5.4	Influence sur les propriétés rhéologiques à l'état fondu	38
1.6	Modification chimique de l'acétate de cellulose	40

1.6.1	Greffage par estérification	41
1.6.1.1	Estérification.....	41
1.6.1.2	Passage à l'ester	42
1.6.2	Greffage par trans-estérification.....	42
1.6.2.1	Alcoololyse ou échange ester/alcool.....	42
1.6.2.2	Echange ester/ester	43
1.6.2.3	Acidolyse ou échange ester/acide.....	43
1.6.3	Cas particulier de la ROP	43
1.6.4	Paramètres influençant le greffage.....	44
1.6.4.1	La température.....	44
1.6.4.2	L'utilisation de catalyseurs	45
1.6.5	Etat de l'art.....	46
1.6.5.1	Greffage sur l'acétate de cellulose.....	46
	• Estérification / Trans-estérification.....	46
	• ROP	47
1.6.5.2	Greffage sur la cellulose	50
	• Estérification / Trans-estérification.....	51
	• ROP	56
1.6.5.3	Greffage sur d'autres polymères hydroxylés	58
1.7	Extrusion réactive.....	61
1.7.1	L'extrudeuse bi-vis corotative	61
1.7.1.1	Généralités	61
1.7.1.2	Le fourreau	62
1.7.1.3	La filière	62
1.7.1.4	Les vis.....	62
1.7.2	Le procédé	64
1.7.3	Les paramètres d'influence du greffage.....	65
1.7.3.1	Le temps de séjour	65
1.7.3.2	La vitesse de rotation des vis.....	65

1.7.3.3	Le débit.....	66
1.7.3.4	La pression.....	66
1.7.3.5	Le dégazage	66
1.8	Conclusion	67

1.1 La cellulose

La cellulose a été découverte par *Payen* en 1838 [3]. C'est un matériau renouvelable abondant et facilement accessible [4], ses ressources sont considérées comme inépuisables. En effet, la macromolécule de cellulose représente plus de la moitié de la biomasse, et est l'un des principaux polysaccharides constitutifs de la paroi végétale (polysaccharides pariétaux). C'est un composant structurel important du coton 95 à 99% et du bois 45 à 50% en masse sèche. Sa production annuelle est approximativement de 10^{12} tonnes [3].

1.1.1 Structure

La formule brute de la cellulose ($C_6H_{10}O_5$) a été déterminée par *Willtatter* et *Zechmeister* en 1913.

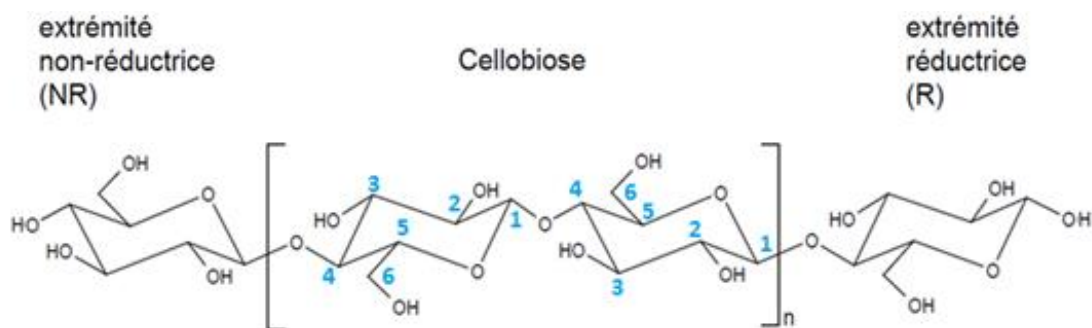


Figure 3 : Structure chimique de la cellulose

La cellulose est un glucide. C'est un homopolymère linéaire dont le motif de répétition est le dimère de cellobiose. Il est composé de nombreuses unités d'anhydroglucofuranose (AGU) en conformation chaise reliées entre elles par des liaisons β-1,4-glycosidiques.

Les AGU possèdent 3 fonctions hydroxyles :

- 2 alcools secondaires (en position 2 et 3)
- 1 alcool primaire (en position 6)

Comme pour les polymères linéaires, les unités localisées aux extrémités des chaînes sont différentes des unités internes. L'extrémité réductrice (R) du polymère correspond à l'unité AGU dont le carbone anomérique n'est pas lié à une autre unité glucidique. L'unité glucose située à l'autre extrémité de la chaîne cellulosique est appelée extrémité non-réductrice (NR) car le carbone anomérique lui est engagé dans une liaison glycosidique. [5]

Le degré de polymérisation (noté Dp) et donc la masse molaire d'une macromolécule de cellulose sont très variables, ils dépendent grandement de son origine végétale et de son prétraitement. Le Dp peut être de 12000 pour une fibre de coton ou de 1000 pour la pâte de bois.[6]

1.1.2 Liaison hydrogène

Bien qu'étant l'un des bio-polymères les plus abondants, la cellulose telle quelle, est relativement difficile à utiliser dans l'industrie. En effet, sa solubilité dans les solvants couramment utilisés est fortement limitée de par la présence de nombreux groupements hydroxyles qui sont à l'origine d'un fort réseau de liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires. De plus, la température nécessaire à la rupture de ces liaisons est également supérieure à la température de décomposition de la cellulose, ce qui rend sa mise en forme par fusion impossible. Modifier chimiquement la cellulose va donc permettre d'élargir sa gamme d'utilisation.

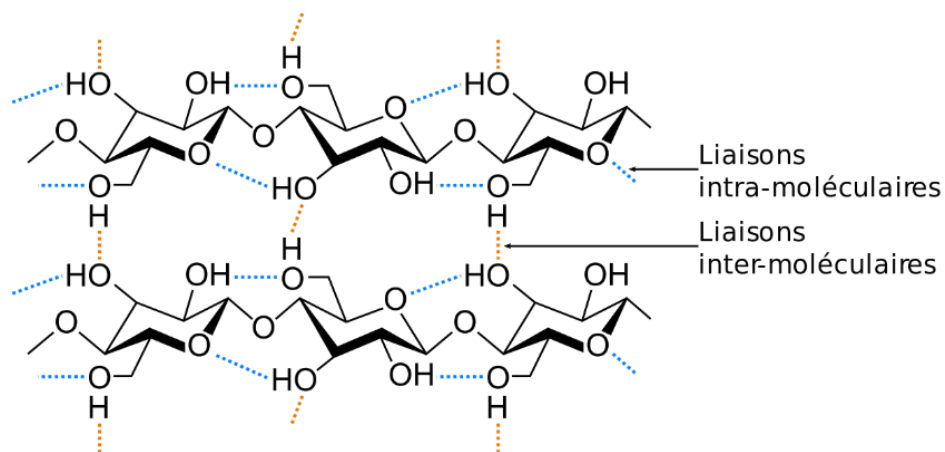


Figure 4 : Représentation des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires dans la cellulose

Il est également important de noter que ces liaisons hydrogènes confèrent aux fibres de cellulose une excellente résistance mécanique.

1.1.2 Cristallinité

La cellulose est un polymère semi-cristallin. Son taux de cristallinité peut varier de 43 à 56% pour le bois et est d'environ 60% pour le coton [7]. Dans les régions cristallines les molécules présentent un parallélisme quasi parfait formant un réseau stable de liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires. Cela entraîne une forte rigidité des chaînes. Tandis que dans les zones amorphes le degré d'organisation est faible, les chaînes sont orientées de manière aléatoire.

Source de la cellulose	χ_c (%)	dimension de la phase (nm)
Algue	>80	10-35
Bactérie	65-79	4-7
Linters de coton	56-65	7-9
Ramie	44-47	3-12
Lin	44	3-18
Chanvre	44	3-18
Pulpe de bois	43-56	10-30

Figure 5 : taux de cristallinité et dimension de la phase cristalline de la cellulose native d'après [7].

La réactivité de la cellulose est donc fortement dépendante de son taux de cristallinité. En effet, ce dernier est lié à l'accessibilité des fonctions hydroxyles. Pour faciliter les réactions, des traitements d'activation de la cellulose sont utilisés. Nous les décrirons par la suite.

La diffraction de rayons X (XRD) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) du carbone à l'état solide sont largement décrites pour évaluer la cristallinité de la cellulose. [8], [9]

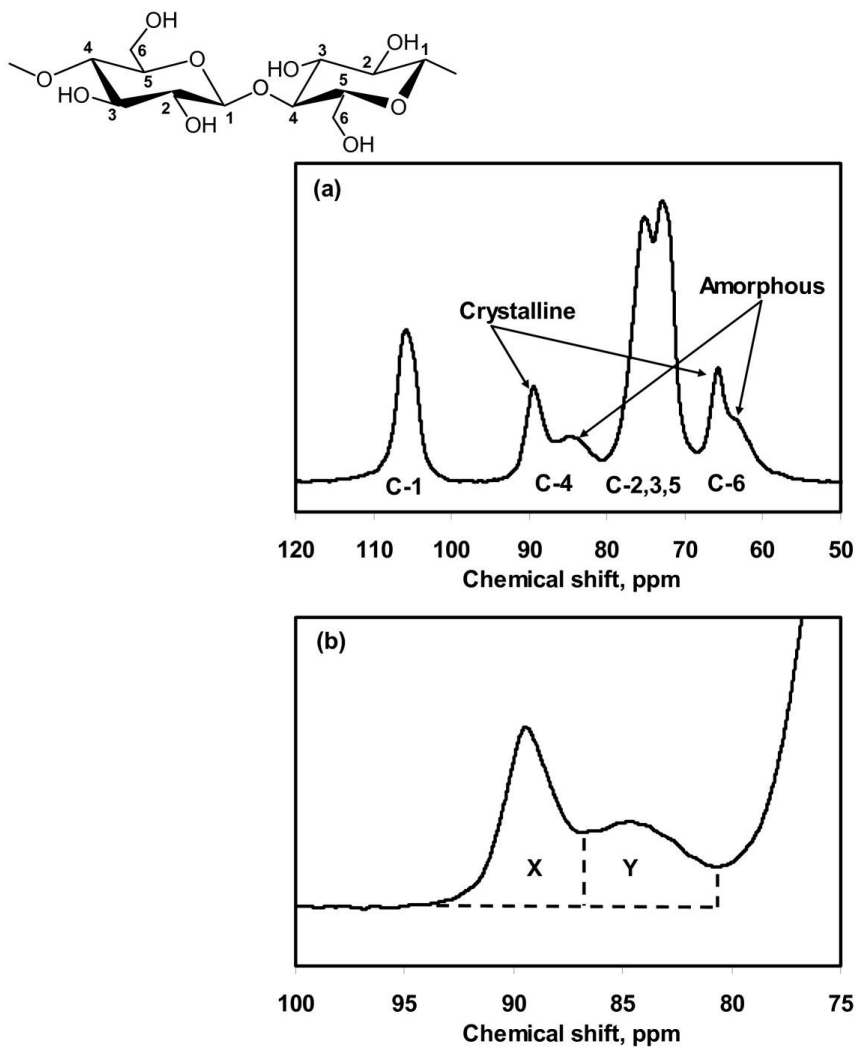


Figure 6 : ¹³C RMN à l'état solide d'un échantillon de cellulose [8]

La Figure 6 montre le spectre ^{13}C RMN à l'état solide d'un échantillon de cellulose. Les pics ont été attribués aux différents atomes de carbone des motifs anhydroglucopyranoses de la cellulose. Certains pics ont été attribués à des atomes de carbone de la cellulose cristalline ou bien de la cellulose amorphe.

La structure cristalline de la cellulose est complexe. Il existe quatre organisations cristallines appelées I, II, III, IV. Dans son état naturel, la cellulose est en configuration cristalline I. On parle alors de cellulose native. [10]

1.2 Les dérivés cellulosiques

La substitution de groupes hydroxyles de la cellulose (-OH) par d'autres groupes fonctionnels (-OR) est essentielle pour répondre à certains inconvénients. En effet cela permet, dans le cas de certains dérivés, de lui conférer un comportement thermoplastique. Un large éventail de dérivés donne également accès à diverses propriétés (chimiques, mécaniques, thermiques ...) pouvant ainsi satisfaire un grand nombre de besoins et de problématiques.

Les dérivés de la cellulose sont caractérisés par leur degré de substitution (DS), c'est-à-dire la moyenne de groupes substituant présents par unité AGU. Le degré de substitution peut varier de 0 (aucun groupement hydroxyle n'est remplacé) à 3 (tous les groupements hydroxyles sont remplacés).

On peut donc rencontrer huit unités AGU différentes dans les dérivés cellulosiques[3]. Ils sont énumérés ci-dessous :

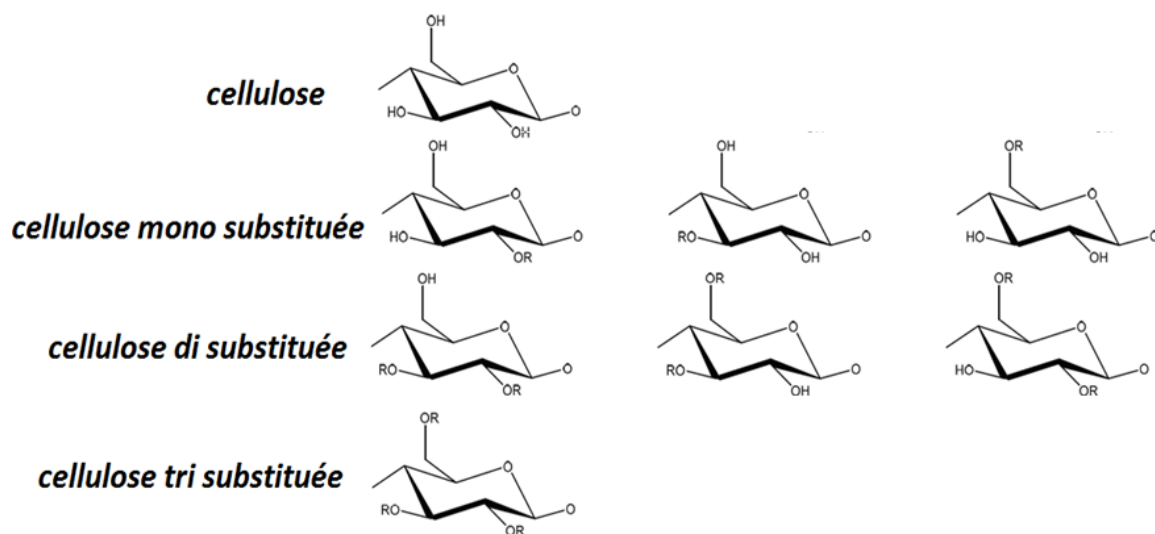
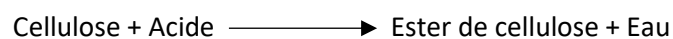


Figure 7 : Différentes unités AGU des dérivés cellulosiques

Les phases amorphes de la cellulose étant plus facilement accessible que les phases cristallines, une hétérogénéité peut apparaître au cours de la substitution des groupements hydroxyles.

Les dérivés les plus courants sont les esters de cellulose. Traditionnellement, ils sont obtenus par réaction entre un acide ou un anhydride et les groupements hydroxyles de la cellulose.



Les esters de cellulose représentent les plus vieux plastiques synthétiques et sont de nos jours très utilisés dans l'industrie.

ESTER	REACTIF	GROUPES FONCTIONNELS
NITRATE	HNO ₃	R-O-NO ₂
SULFATE	H ₂ SO ₄	R-O-SO ₃ H
PHOSPHATE	H ₃ PO ₄	R-O-PO ₃ H ₂
FORMATE	HCOOH	R-O-CHO
ACETATE	(CH ₃ CO) ₂ O	R-O-COCH ₃
PROPIONATE	(C ₂ H ₅ CO) ₂ O	R-O-COC ₂ H ₅
BUTYRATE	(C ₃ H ₇ CO) ₂ O	R-O-COC ₃ H ₇
ACETATE-PROPIONATE	CH ₃ COOCOC ₂ H ₅	
ACETATE-BUTYRATE	CH ₃ COOCOC ₃ H ₇	

Tableau 1: Liste des esters de cellulose couramment rencontrés d'après [11]

1.3 L'acétate de cellulose

Dans le cas de l'acétate de cellulose, les groupes fonctionnels de substitution sont des groupes acétyles (R=COCH₃). Lorsqu'en moyenne deux groupements hydroxyles sont substitués sur les trois présents, on parle de diacétate de cellulose (CDA). Lorsque tous les groupements ont été estérifiés, on parle de triacétate de cellulose (CTA).

Le cellulose diacétate est l'un des dérivés de la cellulose les plus courants dans l'industrie de par ses nombreuses propriétés. C'est un polymère transparent, brillant, ininflammable et résistant avec une bonne stabilité dimensionnelle et une haute résistance à la chaleur et aux produits chimiques.

1.3.1 Histoire et applications

C'est en 1865 lorsque *Paul Schützenberger* présenta un mémoire à l'Académie de Sciences sur « l'action de l'acide acétique anhydre sur la cellulose [...] » que l'acétate de cellulose fut découvert. Ce fut le premier ester de cellulose. Il a été obtenu par dissolution du coton dans de l'anhydride acétique à 160°C [12]. Toutefois la réaction était longue et de faibles rendements étaient obtenus. En 1879

Franchimont a proposé l'utilisation d'acide sulfurique comme catalyseur permettant d'acétyle le coton à plus basse température [13]. Cependant, ces premiers acétates de cellulose étaient entièrement acétylés et donc non solubles dans les solvants couramment rencontrés. Ce n'est qu'en 1903 que ce polymère suscita un intérêt industriel, avec le développement par *George Miles* d'acétates de cellulose solubles dans l'acétone en retirant quelques groupes acétyles par hydrolyse [14]. De nos jours, une grande majorité des productions industrielles d'acétate de cellulose suivent les principales étapes de ce procédé.

» La cellulose n'est attaquée qu'à 160 degrés par l'anhydride acétique. Elle s'y dissout avec production d'un sirop épais et d'acide acétique hydraté. La cellulose acétique est solide, blanche, amorphe, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'acide acétique hydraté; la potasse bouillante la décompose rapidement avec régénération de cellulose.

Figure 8 : Extrait du compte rendu de l'Académie des sciences de 1865 sur la découverte de l'acétate de cellulose, volume 61 page 486. [12]

Après cette découverte les brevets concernant la fabrication de pièces à base d'acétate de cellulose se multiplièrent, bien que son utilisation à l'échelle industrielle restât limitée concurrencée par les matériaux issus de la pétrochimie.

Les différents processus de transformation de l'acétate de cellulose lui confèrent une large gamme de propriétés. On retrouve notamment :

- Les fibres « soyeuses » : utilisé pour la production de textiles en soie synthétiques. Les fibres se travaillent facilement et peuvent être combinées avec d'autres matériaux.
- Le plastique « rigide et résistant à la décoloration » : utilisé pour les objets de décoration et autres articles comme les lunettes.
- Le film « résistant à la déchirure » : utilisé tous les jours sous forme de ruban adhésif
- Les filtres : utilisés dans de nombreux domaines (cigarettes, eau potable, médical...)

On retrouve dans la Figure 9 la chronologie des différentes utilisations industrielles de l'acétate de cellulose depuis les années 1900.



Figure 9 : chronologie des applications industrielles de l'acétate de cellulose depuis les années 1900 (Brochure Ocalio® SOLVAY)

En plus des applications mentionnées dans la chronologie, il est important de citer les filtres à cigarettes qui représentent le marché le plus important d'acétate de cellulose (plus de 80% de la consommation mondiale). Ce marché en constante augmentation depuis les années 1960 connaît depuis peu de temps un ralentissement. [15]

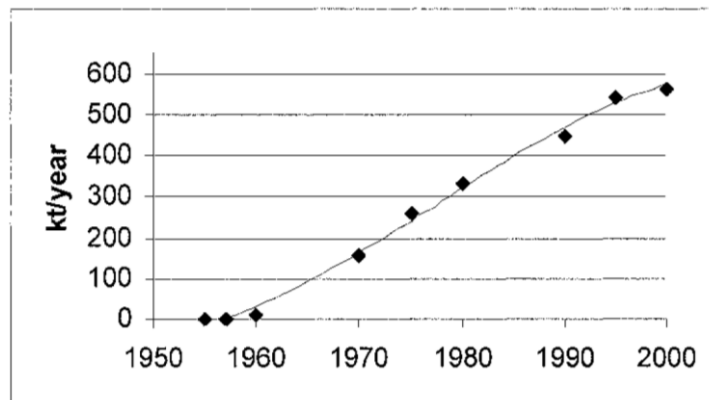


Figure 10 : Développement du marché mondial des filtres à cigarettes [15]

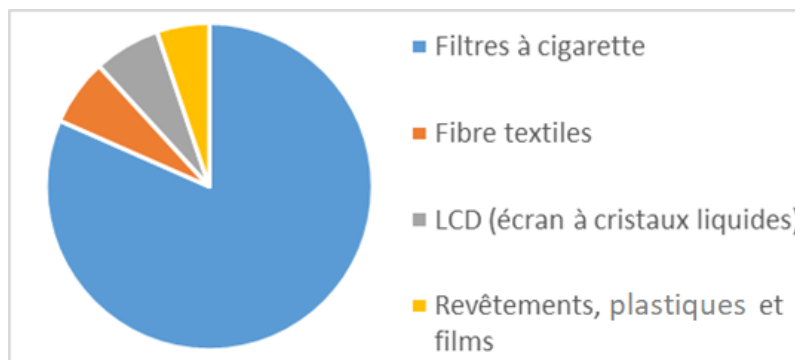


Figure 11 : Estimation de la répartition de la consommation mondiale d'acétate de cellulose en 2016 (de CEH Marketing Research Report of Cellulose Acetate Flake, April 2012)

Néanmoins, la projection de la demande mondiale d'acétate de cellulose dans diverses industries reste croissante. Le marché mondial estimé à 3,81 milliards USD en 2017, devrait atteindre 4,87 milliards

USD en 2022. Soit un taux de croissance annuel moyen de 5,07% sur la période. En effet le marché des filtres à cigarettes devrait reprendre dans la région Asie-Pacifique et de nombreux fabricants investissent massivement dans le développement et l'amélioration des propriétés de l'acétate de cellulose pour d'autres applications. [16]

1.3.2 Synthèse industrielle

Bien que l'acétate de cellulose puisse être produit avec une large gamme de degré de substitution, le plus commun est DS=2.45[17] que l'on nomme diacétate de cellulose.

L'acétylation industrielle de la cellulose est majoritairement réalisée suivant le procédé à l'acide acétique. Pour obtenir le diacétate de cellulose, la cellulose activée subit une première étape d'estérification. On obtient ainsi du triacétate de cellulose (DS=3) qui subit une hydrolyse pour atteindre le degré de substitution voulu (DS=2.45).

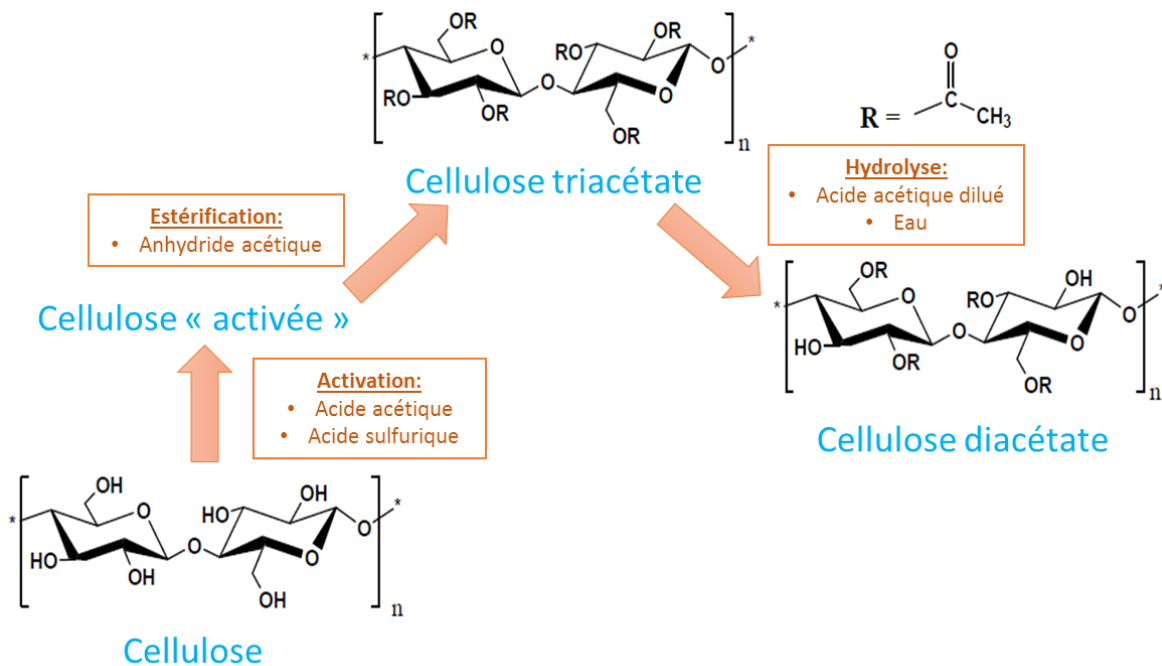


Figure 12 : Schéma de synthèse du diacétate de cellulose

1.3.2.1 Activation de la cellulose

Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés chimiques de la cellulose dépendent de la réactivité des groupements primaires et secondaires des unités AGU.

L'activation de la cellulose permet d'ouvrir les pores afin d'améliorer l'accessibilité et la réactivité avec les différents produits (solvants et réactifs) utilisés dans les étapes suivantes, le réseau compact de liaisons hydrogène ne permettant pas à ces produits de pénétrer facilement autour de toutes les

chaînes. Cela permet donc, par la suite, d'effectuer des modifications chimiques sur la cellulose avec des rendements relativement élevés (un grand nombre de groupements hydroxyles sont remplacés).

Divers processus ont donc été développés dans le but de diminuer la cristallinité ainsi que la densité de liaisons hydrogènes intermoléculaires. Le plus courant étant un traitement chimique dont le but est le gonflement de la cellulose.

Généralement, la cellulose est broyée et malaxée avec de l'acide acétique (agent gonflant). L'augmentation de la température et de la durée du malaxage augmentent l'efficacité du prétraitement.

Lors du gonflement de la cellulose, sa surface active augmente ce qui conduit à une augmentation de la disponibilité des groupements hydroxyles et par la suite à plus d'accessibilité aux solvants. [18]

1.3.2.2 Estérification (ou acétylation) de la cellulose

L'estérification de la cellulose au moyen des anhydrides acétique ($C_4H_6O_3$ ou Ac_2O avec « Ac » de formule CH_3CO) sous catalyse acide (H_2SO_4) est la méthode la plus répandue pour la production d'acétate de cellulose.

Au cours de l'estérification les fibres de cellulose se dissolvent. En effet, le remplacement des groupements hydroxyles par des groupements acétyles, va entraîner la disparition du réseau de liaisons hydrogènes et libérer les chaînes de polymères. Avec l'avancement de la réaction, les sites hydroxyles initialement inaccessibles malgré l'étape d'activation le deviennent. La dissolution complète indique la fin de l'estérification, et elle ne se produit qu'en présence d'un fort excès d'anhydride acétique.

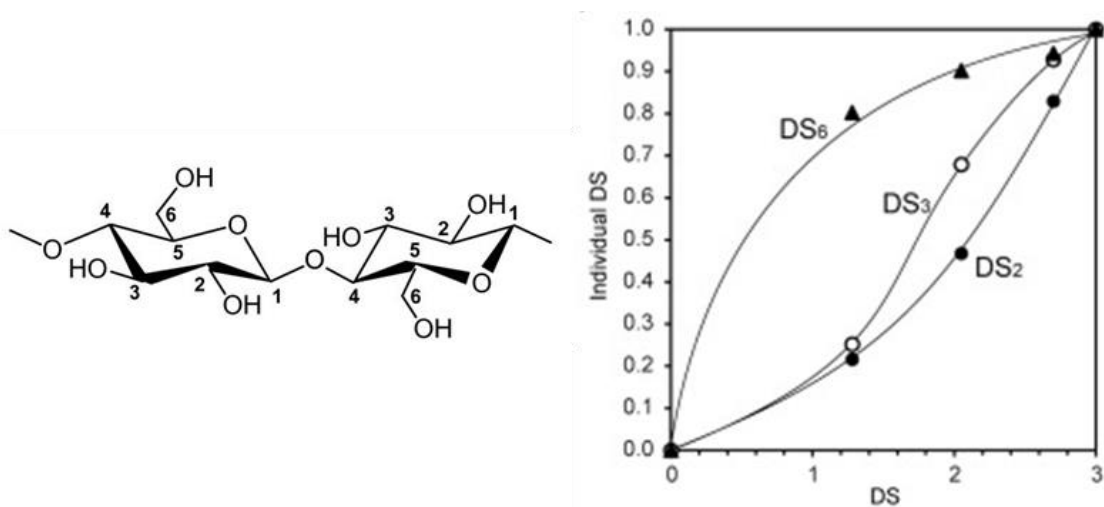


Figure 13 : DS2, DS3, DS6, des différents carbonnes d'une unité AGU pour CA DS 1 à 3 [19]

On trouve dans la littérature le suivi du DS individuel en groupement acétyle, c'est-à-dire des positions 2, 3 et 6 sur l'unité AGU, lors de l'étape d'estérification de la cellulose [19]. Comme le montre la figure ci-dessus, les groupements hydroxyles primaires situés en position 6 sur l'unité AGU sont les plus réactifs lors de l'estérification.

Cette réaction exothermique, en plus de substituer les groupements hydroxyles, a pour effet la rupture de certaines chaînes cellulosiques et donc la diminution du degré de polymérisation.

A la fin de cette étape, nous sommes en présence de triacétate de cellulose.

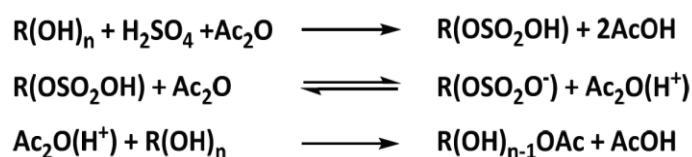


Figure 14 : mécanisme général de l'acétylation de la cellulose

Le degré de substitution de 3 est néanmoins à prendre avec précaution. Quelques auteurs suggèrent que ce degré, indiquant une réaction complète, est approximatif. Certaines unités anhydroglucoses pourraient toujours avoir un DS de zéro [21]. Il est également proposé que seulement 92% des groupements hydroxyles de la molécule de cellulose aient subi l'estérification [22]. L'ester de cellulose obtenu en fin de réaction ne serait donc pas homogène.

1.3.2.3 Hydrolyse du triacétate de cellulose

L'hydrolyse partielle de la cellulose transforme le triacétate de cellulose (DS=3), précédemment obtenu par addition d'eau au mélange, en diacétate de cellulose (DS=2.45). Cette étape permet de réguler le degré de substitution du dérivé synthétisé. Elle est généralement réalisée sous catalyse acide. Au moment souhaité, l'hydrolyse est stoppée par neutralisation du catalyseur.

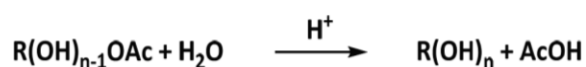


Figure 15: mécanisme de l'hydrolyse du triacétate de cellulose

Selon certains travaux, au départ la réactivité des différentes positions serait identique. Puis à des degrés d'avancement plus élevés, la réaction se concentrerait préférentiellement sur les positions 2 et 3 [19], [20]. Le tableau suivant regroupe les DS des positions 2, 3 et 6 d'échantillons d'acétate de cellulose, avec plusieurs DS globaux en groupement acétyle, préparés par hydrolyse du triacétate de cellulose.

N° de l'échantillon	DS en groupement acétyle		DS individuel suivant la position		
	RMN 1H	Titration	2	3	6
1	0.83	1.00	0.25	0.14	0.61
3	1.50	1.07	0.42	0.34	0.64
3	1.98	1.87	0.60	0.64	0.69
4	2.66	2.25	0.84	0.81	0.76

Tableau 2 : DS individuel suivant la position lors de l'étape d'hydrolyse d'après [20]

Il apparait cependant difficile d'obtenir des informations sur l'homogénéité de cette réaction le long de la macromolécule, autrement dit sur l'enchaînement d'unités AGU non, mono, di ou tri-substituées [7], [23].

1.3.2.4 Etapes complémentaires : précipitation et purification

Une fois que l'on a obtenu de l'acétate de cellulose avec le degré de substitution désiré, il est précipité, lavé et enfin séché. L'étape de purification est très importante afin d'éliminer toutes traces d'agents chimiques. Une partie de l'acide acétique utilisé peut être recyclée et réutilisée dans le but d'améliorer la rentabilité du procédé.

Après la synthèse et la purification de l'acétate de cellulose on passe à l'étape de l'exploitation du dérivé cellulosique obtenu.

1.4 Quelques propriétés de l'acétate de cellulose non plastifié

1.4.1 Solubilité dans les solvants couramment rencontrés

Le degré de substitution conditionne le comportement de l'acétate de cellulose dans les différents solvants. Il est lié à la concentration d'acide acétique utilisé pendant la synthèse [11], [24].

$$DS = \frac{162 \times \% \text{ acétyl}}{(43 \times 100) - [(43 - 1)\% \text{ acétyl}]} \quad \% \text{ acide acétique} = 1.395 \times \% \text{ acétyl} \quad \text{Équation 1}$$

Avec 162 la masse molaire du monomère de cellulose et 43 la masse molaire du groupement acétyle. La valeur de 1.395 s'explique par le ratio de la masse molaire de l'acide acétique de formule CH₃COOH (60 g.mol⁻¹) et du groupement acétyle CH₃CO (43 g.mol⁻¹).

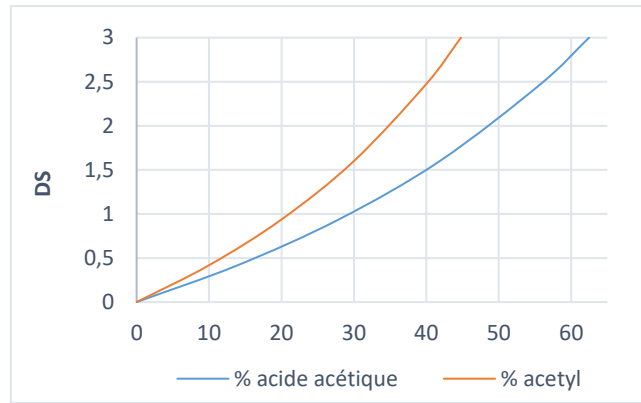


Figure 16: DS en fonction du pourcentage d'acide acétique ou d'acétyle

L'acétate de cellulose avec un degré de substitution compris entre 2 et 2.5 (nommé diacétate de cellulose) est notamment soluble dans l'acétone et l'acétate de méthyle. Avec un degré de substitution aux alentours de 3, l'acétate de cellulose appelé triacétate est soluble dans le dichlorométhane et le chloroforme.[25]

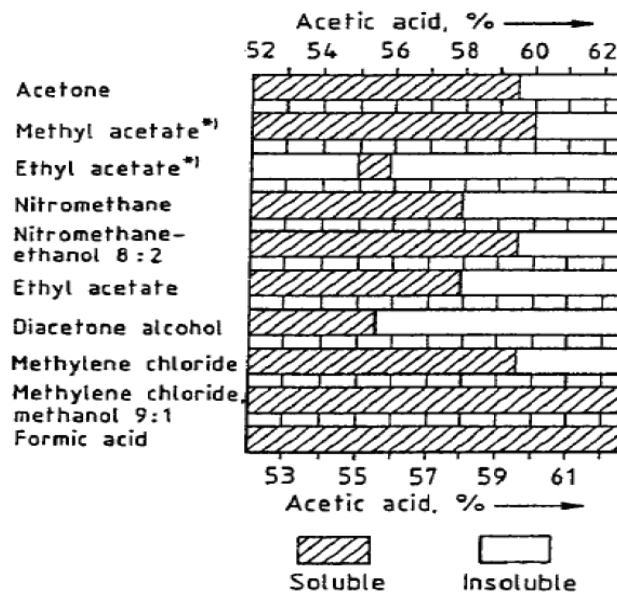


Figure 17: Solubilité de l'acétate de cellulose dans divers solvants organiques (Cellulose Ester of Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry)

1.4.2 Solubilité : utilisation des paramètres de Hansen

La théorie de *Hansen* est utilisée pour prévoir si un matériau se dissoudra dans un autre et formera une solution. Elle permet donc de trouver les bonnes combinaisons de solvants.

Chaque molécule est caractérisée par 3 paramètres [26] :

- δ_d : paramètre de solubilité des forces de dispersion : liaison de London.
- δ_p : paramètre de solubilité des forces polaires (hors liaisons hydrogènes) : liaison de Keesom.

- δh : paramètre de solubilité des forces hydrogènes.

Les forces d'attraction citées ci-dessus peuvent être classées en fonction de leur intensité comme suit :
force des liaisons hydrogènes > force de London > force de Keesom.

Hansen obtient ainsi une équation donnant l'énergie totale de cohésion d'une substance en supposant qu'un correspond à la somme géométrique des énergies intermoléculaires [27].

$$\delta t = (\delta d^2 + \delta p^2 + \delta h^2)^{1/2} \quad \text{Équation 2}$$

Pour qu'un composé solide soit soluble dans un composé liquide, ou bien que deux liquides soient miscibles, il faut que leurs paramètres de solubilité soient proches. Autrement dit, les substances qui possèdent des paramètres de Hansen similaires ont une grande affinité.

Dans une publication, A. Elidrissi et Al.[27] ont déterminé les différents paramètres de solubilité de l'acétate de cellulose pour des degrés de substitution variant de 0 à 3. Cela va donc nous permettre d'analyser la capacité qu'aurait chaque solvant à solubiliser le diacétate de cellulose.

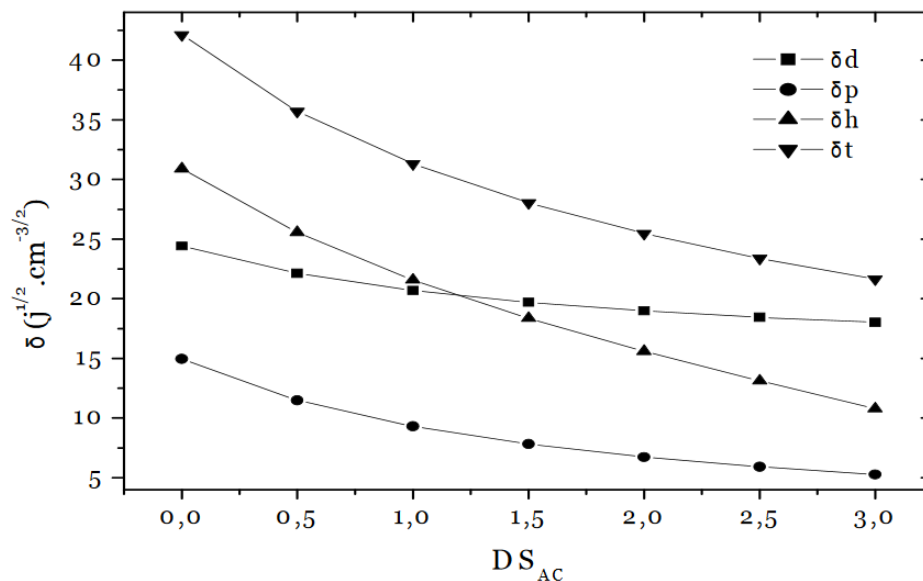


Figure 18: Variation des paramètres de solubilité de Hansen de l'acétate de cellulose à différents DS [27]

On peut voir que δt diminue lorsque le degré de substitution de l'acétate de cellulose augmente. Cela peut être dû à la diminution de la densité du groupe hydroxyle dans le matériau entraînant une forte diminution de δh .

Pour un acétate de cellulose avec un DS de 2.5 les paramètres donnés sont les suivants (en $J^{1/2}.cm^{-3/2}$) :
 $\delta d=18.44$, $\delta p=5.91$, $\delta h=13.12$ et donc $\delta t=23.39$.

1.4.3 Propriétés thermiques de l'acétate de cellulose

Sous l'action de la température, les propriétés physiques des polymères subissent d'importantes variations. La température de transition vitreuse est l'une des températures caractéristiques de ces matériaux. Au-dessous de cette dernière, ils présentent un comportement vitreux tandis qu'au-dessus il présente un comportement caoutchoutique. Cette transition est réversible.

Pour l'acétate de cellulose, le degré de substitution a une forte influence sur la température de transition vitreuse. Elle est reliée de manière linéaire au DS suivant l'équation :

$$T_g(K) = 523 - 20.3 DS \quad \text{Équation 3}$$

Une augmentation de nombre de groupements acétyles par unité AGU entraîne donc une diminution de la Tg. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la distance intermoléculaire (apport de volume libre entre les chaînes) et la suppression des liaisons hydrogènes.

La température de transition d'un monoacétate de cellulose (DS=1) se situe donc vers 230°C tandis que pour un triacétate de cellulose (DS=3), elle se situe aux alentours de 190°C. Ces températures sont très élevées comparativement à celles d'autres thermoplastiques, pour comparaison, la Tg du polyéthylène PE se situe vers -110°C et celle du polypropylène PP vers -10°C.

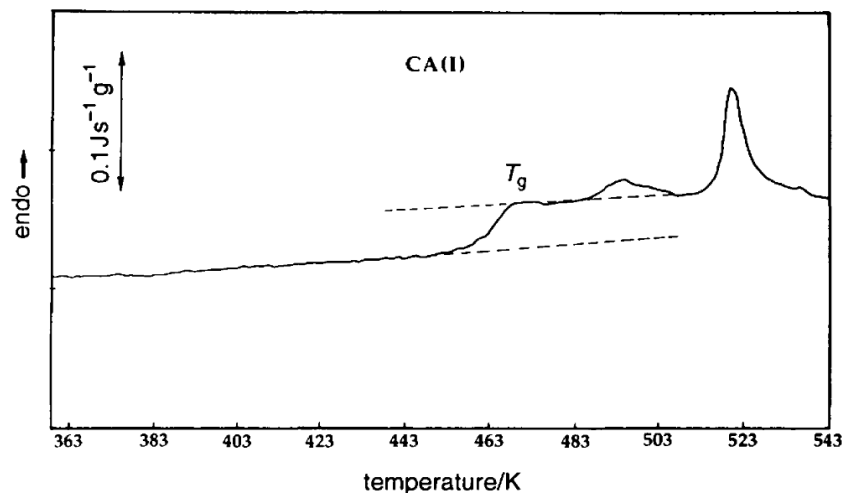


Figure 19: DSC endotherme d'un acétate de cellulose (DS=2.45) non plastifié (rampe de température à 10°C/min)[28]

La figure ci-dessus représente un thermogramme de l'acétate de cellulose DS=2.45, obtenu à l'aide d'une DSC (calorimétrie différentielle à balayage). Elle nous permet d'identifier facilement la température de transition vitreuse à 190°C, ce qui est en accord avec la relation précédente. A plus haute température la dégradation de l'acétate de cellulose peut apparaître.

La littérature montre également que, si une augmentation du degré de substitution diminue la transition vitreuse, cette dernière maintient une valeur constante quel que soit la masse molaire. Autrement dit, à même DS, la masse molaire n'impacte que très faiblement la T_g [29].

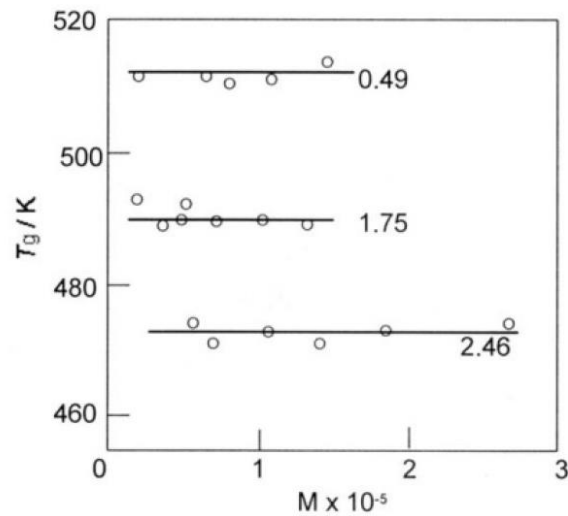


Figure 20 : Relation entre la T_g et la masse molaire de l'acétate de cellulose en fonction de son degré de substitution [29].

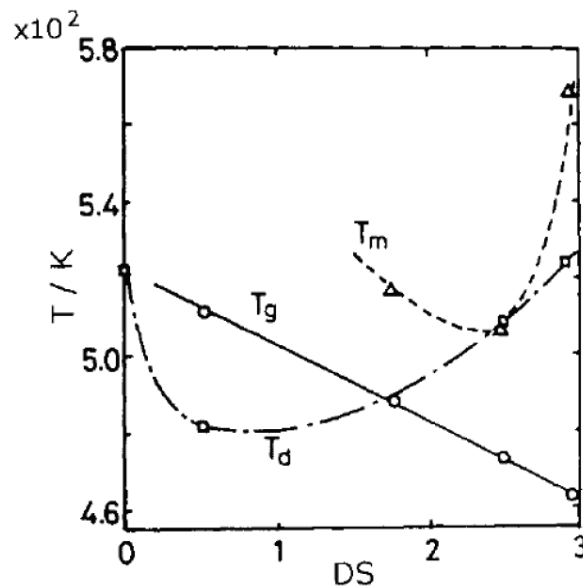


Figure 21: Températures de transition vitreuse (T_g), températures de fusion (T_m) et températures de décomposition (T_d) de l'acétate de cellulose en fonction du degré de substitution DS [30].

Comme indiqué sur la figure ci-dessus, les acétates de cellulose avec un degré de substitution proche de 2.5 sont les seuls à ne pas avoir une température de fusion supérieure à leur température de dégradation. C'est pourquoi, industriellement, les acétates de cellulose sont produits avec un DS de 2.45 en fonction acétyles. Cependant la température de fusion et la température de dégradation sont relativement proches. Cela associé à la présence de fortes liaisons hydrogènes inter et intra

moléculaires (vue précédemment) va rendre impossible la transformation de la matière par un procédé voie fondue.

Afin de palier à ce problème il est possible de plastifier l'acétate de cellulose. En effet, l'utilisation de plastifiant permet de diminuer les interactions entre les chaînes du polymère, de diminuer la température de transition vitreuse, de diminuer la viscosité, dans le but d'obtenir une matière plus souple avec un comportement plus proche des thermoplastiques.

1.4.4 Propriétés thermomécaniques de l'acétate de cellulose

Les propriétés thermomécaniques de l'acétate de cellulose sont généralement étudiées par DMA (analyse mécanique dynamique). La figure 22 montre l'angle de perte ($\tan \delta$) et le module de conservation (E') en fonction de la température pour un échantillon d'acétate de cellulose avec un degré de substitution de 2.4.

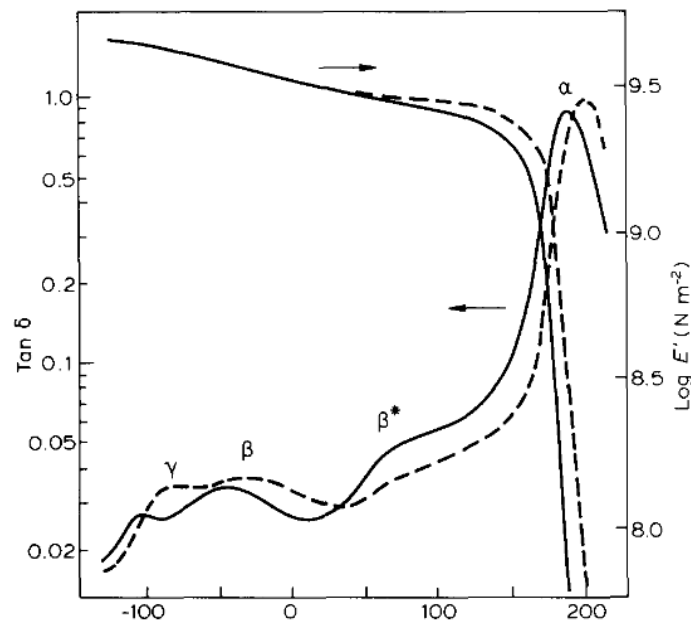


Figure 22: Spectre mécanique dynamique de l'acétate de cellulose à différentes fréquences: 0.33Hz et - - - 30Hz.[31]

Trois relaxations α , β^* et β peuvent être observées sur la courbe DMA. La relaxation α est facilement détectable grâce au module de conservation et à tangente δ . Elle a été trouvée aux environs de 200°C en utilisant maximum de la tangente δ . Cette relaxation se produit dans la même plage de température que la transition vitreuse calorimétrique. Il est ensuite possible de percevoir la relaxation β^* . La présence d'humidité absorbée et l'élimination d'eau sont à l'origine de cet épaulement. Aux plus basses températures, on peut observer une relaxation β . Cette relaxation d'intensité modérée est souvent décrite comme une relaxation secondaire des chaînes latérales et principales, mais certaines explications font état du mouvement d'un seul motif monomère. Selon la littérature, l'introduction de plastifiant déplace cette relaxation [28], [31].

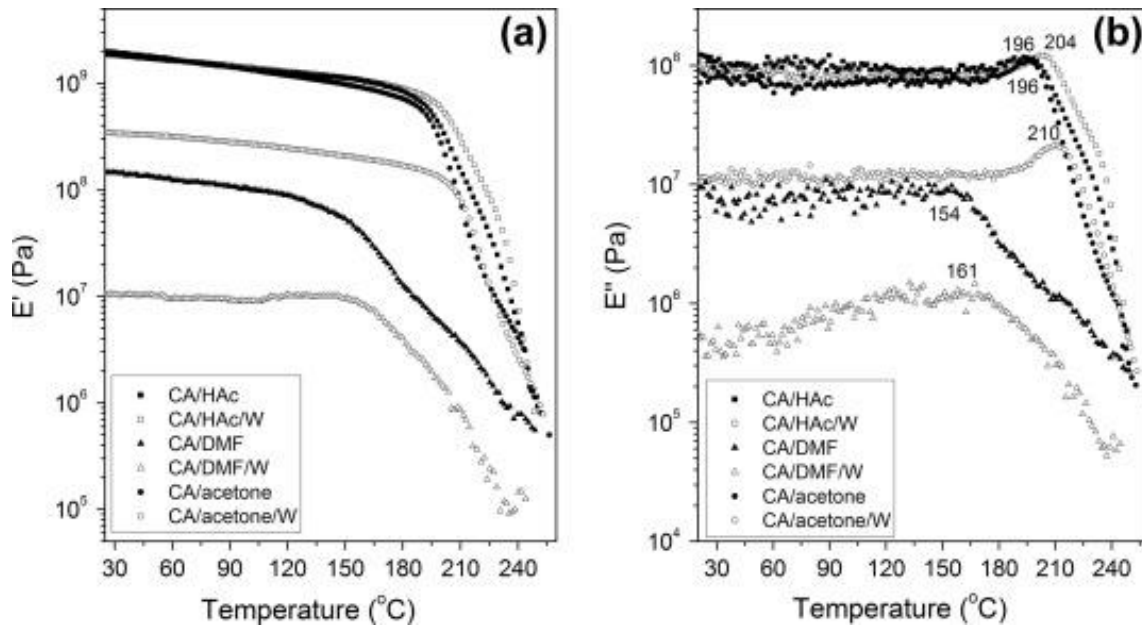


Figure 23: module de conservation et module de perte pour des films d'acétate de cellulose préparés avec différents solvants (acétone, acide acétique (HAc), et diméthylformamide (DMF)) en présence ou non d'eau (W). [32]

M.M.F. Ferrarezi *et al.* [32] ont montré l'influence de la température sur les modules de conservation (E') et de perte (E'') pour différents films d'acétate de cellulose préparés par une méthode de coulée-évaporation. Ils ont pu observer des augmentations des valeurs de T_g pour tous les films coulés en présence d'eau.

D'après leur hypothèse, l'ajout d'eau entraînerait le développement de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et le solvant, ainsi qu'entre les molécules d'eau et l'acétate de cellulose. Ces liaisons entrent en compétition avec les liaisons polymère/solvant, c'est pourquoi l'ajout d'eau dans les solutions affaiblirait les interactions polymère-solvant. De plus, les liaisons hydrogènes créées pourraient favoriser les liens entre les voisins de l'acétate de cellulose, entraînant une augmentation de la rigidité exprimée par l'augmentation de la T_g .

Lors de nos travaux, il sera donc nécessaire de sécher l'acétate de cellulose avant toutes manipulations et de conditionner nos échantillons avant toutes analyses thermomécaniques afin de contrôler leur taux d'humidité.

1.5 La plastification externe de l'acétate de cellulose

1.5.1 Généralités sur les plastifiants

Pour répondre aux demandes du marché de plus en plus techniques, les polymères sont très souvent additivés. Parmi les additifs, les plastifiants représentent environ un tiers du marché mondial avec 4.6 millions de tonnes consommées par an. En général, ce sont de petites molécules organiques ajoutées

aux polymères pour réduire sa fragilité, améliorer sa flexibilité en réduisant sa cristallinité et abaissant sa température de transition vitreuse et de fusion.

Il existe deux catégories principales :

- Les plastifiants externes : plastifiant incorporé en tant qu'additif dans un composé plastique, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de liaisons covalentes entre le polymère et le plastifiant, ils peuvent donc être perdus par évaporation, migration ou extraction. Ce sont des substances peu volatiles.
- Les plastifiants internes : groupe chimique incorporé par réaction chimique / greffage dans un polymère dans le but de le plastifier. Les plastifiants internes ont généralement des structures volumineuses pour fournir des matériaux avec plus d'espace et empêcher les chaînes de polymères de se rapprocher.

Le matériau obtenu après plastification est généralement amorphe et peut être mis en œuvre dans les procédés classiques sur une gamme de températures allant de la transition vitreuse à la dégradation.

Le plastifiant idéal réduit de manière significative la température de transition vitreuse (T_g), est biodégradable, non volatil et non toxique, et migre faiblement au cours du temps.

1.5.2 Particularités et fonctions des plastifiants

Les plastifiants sont, en général, des liquides possédant un point d'ébullition relativement haut et avec des masses comprises entre 300 et 600 g.mol⁻¹ et des chaînes carbonées linéaires ou cycliques de 14 à 40 atomes de carbone[33]. Leurs faibles masses moléculaires leur permettent d'occuper des petits espaces intermoléculaires situés entre les chaînes de polymères, en réduisant ainsi les différentes forces secondaires pouvant s'établir entre elles.

La plastification réduit donc le nombre relatif de contacts polymère-polymère.[34] La rigidité des polymères thermoplastiques est liée à la présence de liaisons entre les chaînes de polymères, les plastifiants sont donc destinés à s'interposer entre les chaînes pour diminuer plus ou moins le nombre de liaisons efficaces.[35] Ainsi, en réduisant les liaisons inter-chaînes, ils augmentent le volume libre et fournissent une mobilité moléculaire plus importante pour les macromolécules.

La capacité finale du polymère à se déformer de manière permanente et irréversible avant rupture (autrement dit son degré de plasticité) dépend largement de la structure chimique et de la concentration en plastifiant. Un changement dans le type et/ou de concentration en plastifiant affectera les différentes propriétés du produit final. Ces paramètres seront donc définis en fonction des propriétés intrinsèques attendues pour le matériau : propriétés thermiques, électriques,

mécaniques, résistance à l'eau, aux produits chimiques, aux rayonnements solaires. Mais aussi en fonction de leur toxicité et de leur coût.[33]

Pour obtenir une plastification efficace, la compatibilité entre le plastifiant et le polymère est un facteur majeur. En effet si le plastifiant et le polymère présentent une forte compatibilité, cela peut conduire à l'établissement de liaisons qui conduirait à une rigidification du matériau. Ils doivent cependant être suffisamment compatible pour ne pas que le plastifiant migre prématurément.[35]

Dans les films à base de biopolymères, il apparaît généralement une incompatibilité qui est mise en évidence par la séparation de phase biopolymère/plastifiant, présentée sous forme de gouttes exsudées à la surface du produit.

1.5.3 Différentes théories définissant les mécanismes de plastification

Différentes théories ont été proposées pour rendre compte du mode d'action des plastifiants sur les polymères. Les quatre principales sont décrites dans la suite.

Théorie de la lubrification :

Développée entre autres par *Kilpatrick, Clark et Houwink*, la théorie de la lubrification postule qu'en insérant le plastifiant entre les chaînes de polymères, il y a réduction des forces de liaisons interchaînes. Ainsi ils protègent les chaînes de polymères les unes des autres. Cela empêche la reformulation d'un réseau rigide.[36]

On peut réaliser une analogie avec la lubrification de pièces métalliques avec de l'huile. En effet le plastifiant agit comme un lubrifiant pour réduire les frottements et faciliter la mobilité.[34]

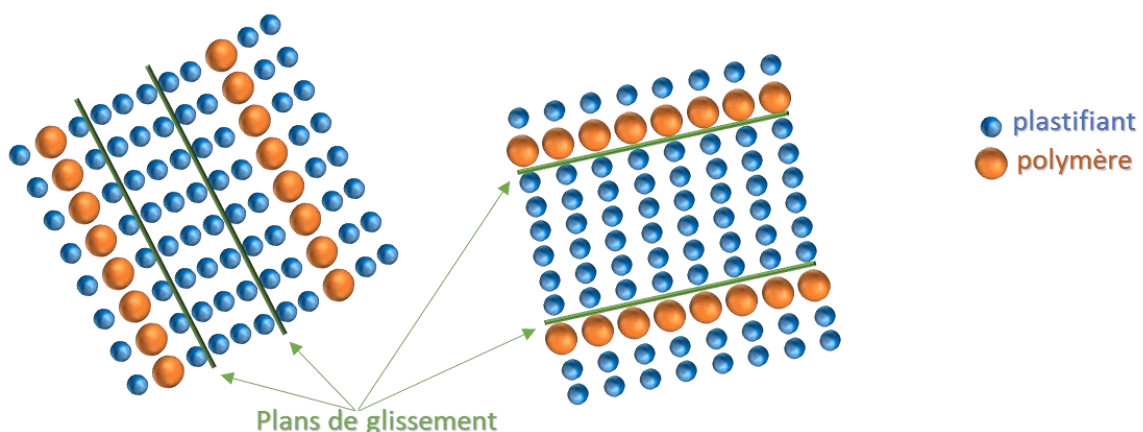


Figure 24 : Schéma des plans de glissement empêchant la reformulation d'un réseau rigide. D'après Houwink. [37]

Théorie du gel :

Développée par *Aiken et al.*, la théorie du gel postule que la structure tridimensionnelle du polymère est à l'origine de sa rigidité. Elle prolonge la théorie précédente en proposant que le plastifiant brise

certaines ponts interchaînes et masque les interactions polymère-polymère types liaisons hydrogènes, van der Waals ou forces ioniques. De par sa présence, il sépare également les chaînes polymères et augmente l'espace entre les molécules.[36]

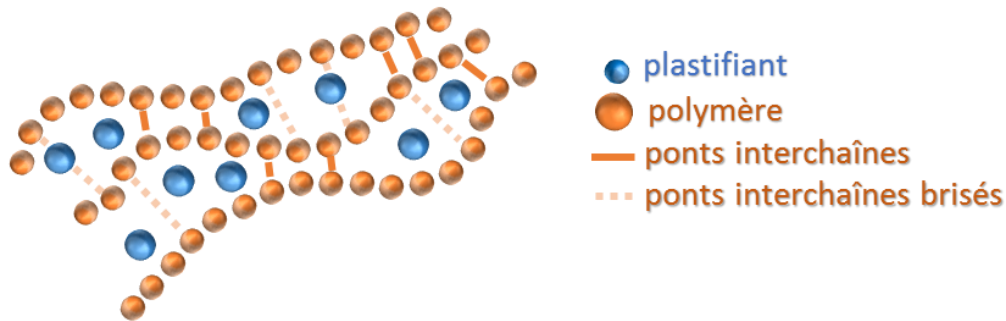


Figure 25 : Schématisation de la théorie du gel.

Théorie du volume libre :

La théorie du volume libre postule que les plastifiants augmentent le volume libre des polymères lors du mélangeage et le maintiennent après refroidissement. Le volume libre étant défini comme l'espace interne disponible dans le polymère, son augmentation entraîne une augmentation de la flexibilité du matériau (augmentation de l'espace disponible pour le mouvement des chaînes).[38]

Elle soutient également que le plastifiant abaisse la température de transition vitreuse du polymère.

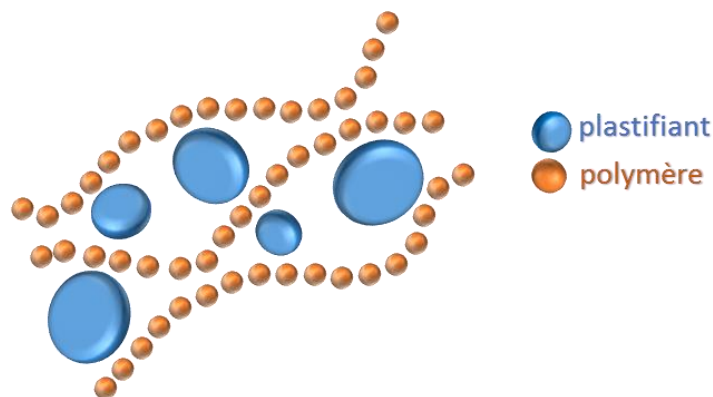


Figure 26 : Schématisation de la théorie du volume libre.

Théorie mécanistique :

La théorie mécanistique postule que le polymère plastifié est en équilibre dynamique. C'est-à-dire que les molécules de plastifiants ne sont pas liées en permanence au polymère, mais qu'il existe cependant un processus d'échange dynamique : des associations et des dissociations peuvent se former. À de faibles concentrations en plastifiant, les interactions avec le polymère dominent. À l'inverse, avec un fort taux de plastifiant, les associations plastifiant-plastifiant prédominent.

Cependant ces différentes théories ne permettent pas de décrire en détail le mécanisme d'action des plastifiants et leurs capacités de prédictions sont limitées à quelques cas particuliers ne s'appliquant pas aux polymères bio-sourcés.

1.5.4 Les plastifiants de l'acétate de cellulose

Les propriétés thermiques et rhéologiques des polymères sont cruciales pour la mise en forme des matériaux. Or comme nous avons pu le voir précédemment, les températures de fusion et de dégradation de l'acétate de cellulose sont très proches. L'addition de plastifiant est donc nécessaire.

Voici un tableau regroupant les principaux plastifiants externes utilisés pour plastifier l'acétate de cellulose :

Plastifiant	Applications principales
Acetyl triethyl citrate	Film biodégradable et filtre à cigarettes
Tributyl citrate	Membrane osmotique
Triethyl citrate / glycéryl triacétate (triacétine)	Film biodégradable, enveloppe pour aliments, filtre à cigarettes, et membrane osmotique
Triphenyl phosphate	Film photographique, moulage et revêtement
Dimethyl phthalate	Pellicule, vernis, laque, verre de sécurité
Diethyl phthalate (DEP)	Lunettes, film biodégradable, ruban adhésif
Polyethylene glycol	Fibre et membrane osmotiques

Tableau 3 : Principaux plastifiants externes de l'acétate de cellulose [37].

La triacétine et le DEP font partie des meilleurs plastifiants de l'acétate de cellulose car ils possèdent des points d'ébullition élevés (respectivement 260 et 298°C) qui réduisent la quantité de plastifiant perdu pendant le processus de mélangeage.[39]

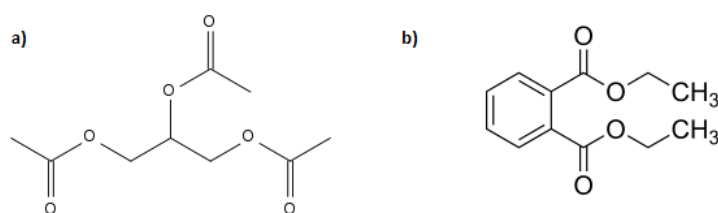


Figure 27: a) Molécule de triacétine $C_9H_{14}O_6$ b) Molécule de Diethyl phthalate $C_{12}H_{14}O_4$

1.5.5 Propriétés des acétates de cellulose plastifiés

Cette partie est dédiée à l'étude de divers travaux traitant de la plastification externe de l'acétate de cellulose.

1.5.5.1 Influence sur les propriétés thermiques

Le graphique ci-dessous présente l'évolution de la température de transition vitreuse pour un diacétate de cellulose (DS=2.45) plastifié avec de la triacétine ou du DEP. L'effet plastifiant de la triacétine et du DEP est important, on peut observer une forte diminution de le Tg avec l'augmentation du taux. Cependant au-delà d'une certaine teneur (environ 30%), *Congyu Bao* [24] introduit la notion

de système partiellement miscible. En effet, deux transitions peuvent être détectées par analyses mécaniques dynamiques. L'auteur les attribue à une phase riche en acétate de cellulose et une phase riche en plastifiant (Cf. 1.5.5.2 Limite de miscibilité partielle).

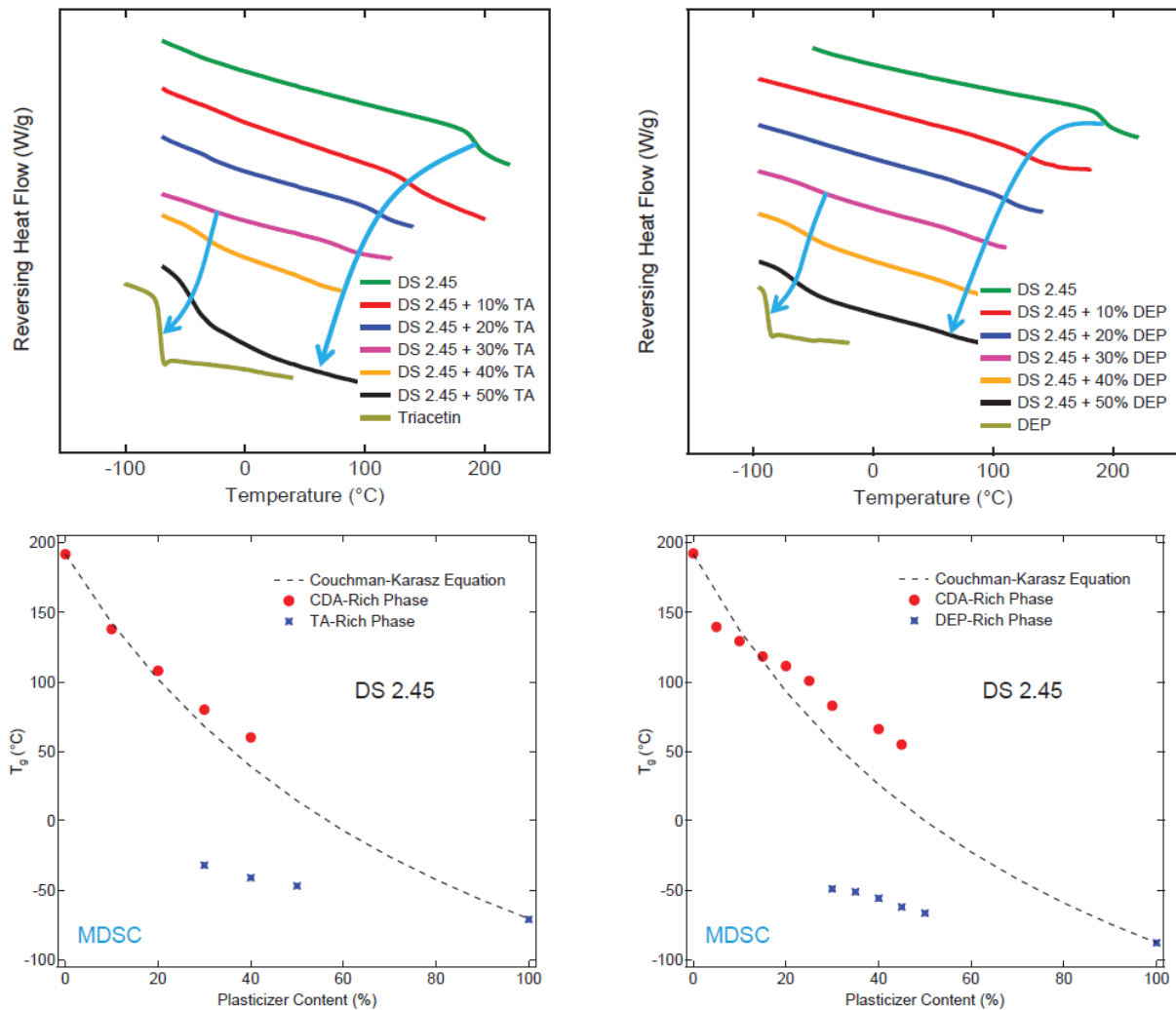


Figure 28 : Thermogramme d'un CA DS=2.45 plastifié triacétine ou DEP [24].

Une courbe théorique de plastification est également tracée. Les valeurs de température de transition vitreuse ont été prédites à l'aide de l'équation de Couchman-Karasz [40].

$$T_g = \frac{w_1 \times \Delta Cp_1 \times Tg_1 + w_2 \times \Delta Cp_2 \times Tg_2}{w_1 \times \Delta Cp_1 + w_2 \times \Delta Cp_2} \quad \text{Équation 4}$$

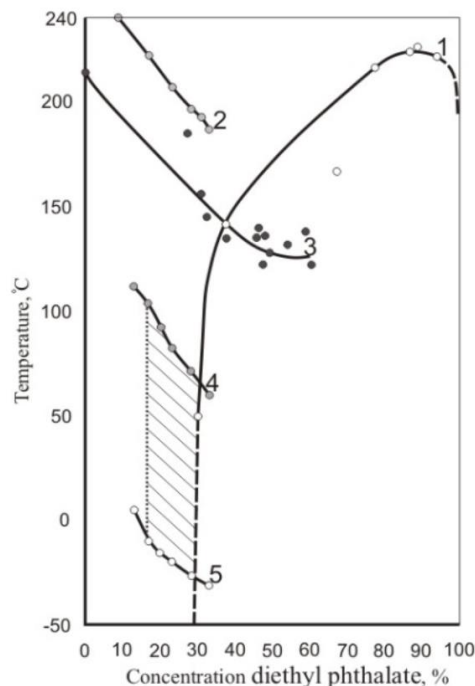
Une autre loi empirique permet de prévoir les T_g d'un mélange polymère – plastifiant : l'équation de Fox [41].

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad \text{Équation 5}$$

Avec,

- T_{g1} la température de transition vitreuse du polymère pur
- T_{g2} celle du plastifiant
- w_1 et w_2 les fractions massiques de chaque composant
- ΔCp_1 et ΔCp_2 les incréments de capacité calorifique de chaque composant

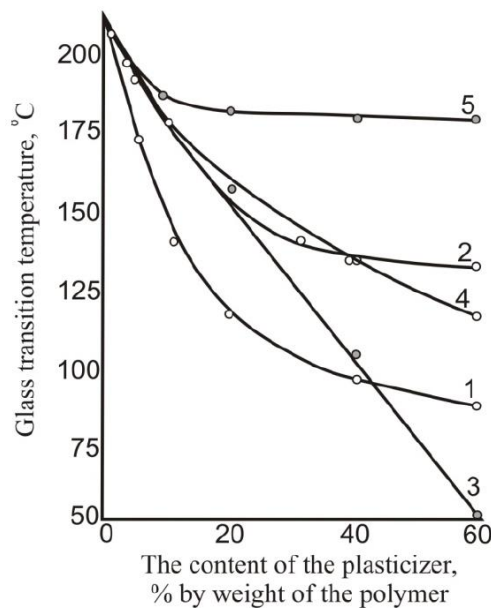
Ces lois sont empiriques et assument aucune interaction spécifique entre les deux composants du système.



Courbes : 1 - Équilibre des phases ; 2 - température d'écoulement (viscosité de $5 \cdot 10^3$ Pa.s) ; 3 - température de transition vitreuse ; 4 - stabilité thermique ; 5 - température de transition fragile-ductile

Figure 29 : Diagramme des états de transitions pour de l'acétate de cellulose (DS=2.3) plastifié avec du DEP[42]

Fridman O. et al.[42], ont également montré qu'une augmentation de la concentration de plastifiant semble entraîner un élargissement relativement important de la fenêtre des températures de mise en forme de l'acétate de cellulose, du à une forte diminution de la température de transition vitreuse. Cependant, au-delà d'une certaine concentration en plastifiant, l'équilibre de phase se situe à une température supérieure à sa stabilité thermique. Sur le graphique ci-dessus, la zone pointillée représente le domaine de formulations et de températures de fonctionnement pour un acétate de cellulose (DS=2.3) plastifié avec du DEP.



1 - diméthylphthalate; 2-bis (cyclohexénate) diéthylène glycol; 3, 4 - dipropionate de triéthylèneglycol; 5 - échantillons (3) après recuit à 180 ° C.

Les échantillons 1-3 ont été obtenus à partir de mélange en phase fondue, et l'échantillon 4 en solution.

Figure 30 : Dépendance de la température de transition vitreuse de l'acétate de cellulose sur la concentration en plastifiant et de la méthode de mise en œuvre[42]

Fridman O. et al.[42] ont aussi étudié la dépendance de la température de transition vitreuse avec la concentration en plastifiants pour l'acétate de cellulose. Les courbes 1 à 3 du graphique ci-dessus présentent des températures de transition vitreuse très différentes en fonction du type et de la concentration en plastifiants. Le type de plastifiant utilisé a donc une grande influence. En comparant les courbes 3 et 4 on voit l'influence de la méthode de mise en œuvre, l'effet du plastifiant à haut taux est nettement supérieur lors d'une mise en œuvre en solution. La comparaison des courbes 3 et 5 permet de mettre en évidence l'influence d'une exposition prolongée à de hautes températures sur l'effet plastifiant.

1.5.5.2 Limite de miscibilité partielle

Sur la figure ci-dessous, on peut observer la relaxation α qui correspond au début du mouvement segmentaire à 212 ° C pour l'acétate de cellulose DS=2.45 non plastifié. Avec l'augmentation du taux de plastifiant (ici DEP), la relaxation α a lieu à des températures plus faibles en raison de l'effet de plastification comme vu précédemment.

Concernant le système plastifié, un pic de relaxation plus large peut être observé autour de -50°C. D'après Cong Yu Bao et al. [43] la relaxation observée peut provenir de deux contributions différentes : celle de la relaxation β du CA non plastifiée et celle de la relaxation β' du CA plastifié qui sera noté β' .

L'origine de la relaxation β serait différente de celle de la relaxation β' . Les auteurs basent cette hypothèse sur le fait que les températures caractéristiques de la relaxation secondaire β' ne sont pas

les mêmes pour tous les systèmes. En effet, au-delà d'une certaine quantité de DEP une séparation de phase a lieu. Le pic observé est décalé vers des températures plus basses et son amplitude est augmentée. Avec l'augmentation du taux de plastifiant, les proportions de ces deux contributions (β et β') changent.

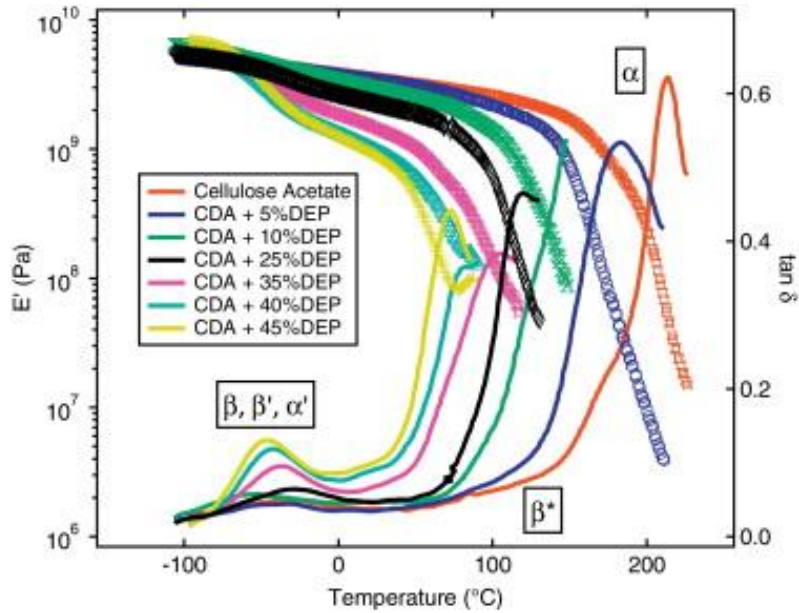


Figure 31 : Module de stockage et angle de perte obtenu par DMA de mélange Ca DS=2.45 et DEP [43]

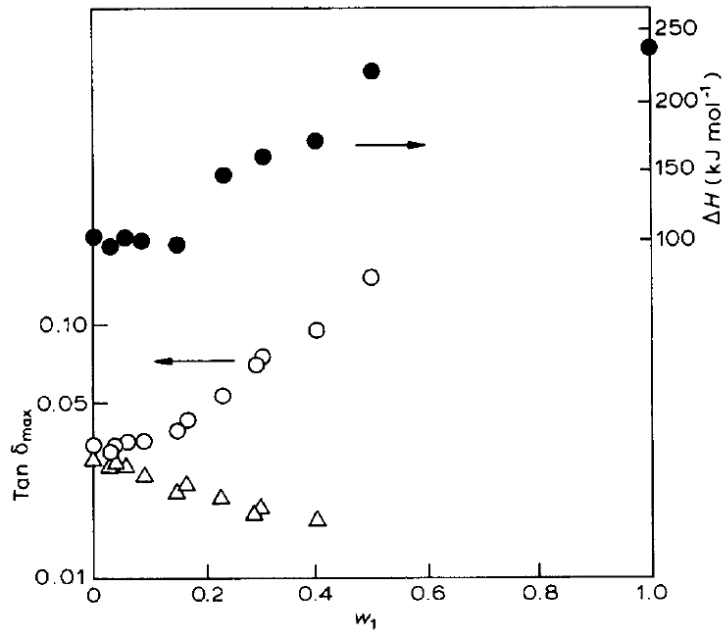


Figure 32 : Effet de la concentration en DEP sur les relaxations γ et β . ● Energie d'activation de la transition β , ○ intensité de la transition, et Δ intensité de la transition α relevées sur $\tan \delta$ à -88°C [44].

M. Scandola *et al.* [44] ont étudié l'effet du DEP sur l'intensité des relaxations. Ils supposent que leurs échantillons sont dépourvus d'humidité, de façon à ce qu'aucune interaction ne peut se produire entre l'eau et le CA. Les auteurs font donc l'hypothèse que l'intensité de la relaxation α peut être considérée comme une indication du nombre de sites hydroxyles non encore occupés par les molécules de DEP. L'ajout de DEP semble empêcher progressivement le mouvement à l'origine de la relaxation β .

Aux fortes teneurs en DEP (>20%), l'augmentation de l'intensité du pic est si forte que la participation active des molécules de diluant au mouvement responsable de la relaxation est clairement suggérée. Cette hypothèse est également confirmée par les variations de l'énergie d'activation (E_a) apparente de la transition β . Comme pour l'intensité, l'énergie d'activation reste assez constante jusqu'à une teneur en DEP inférieure à 20%. L'addition supplémentaire de plastifiant augmente la valeur de l' E_a de 100 kJ.mol^{-1} pour l'acétate de cellulose pur à 222 kJ.mol^{-1} pour un échantillon contenant 50% de DEP. Cette valeur étant très proche de l'énergie d'activation de la relaxation β du diluant pur (239 kJ.mol^{-1}). À partir de ces résultats l'hypothèse d'une participation croissante des molécules de plastifiant aux mouvements responsables de la dispersion fut émise.

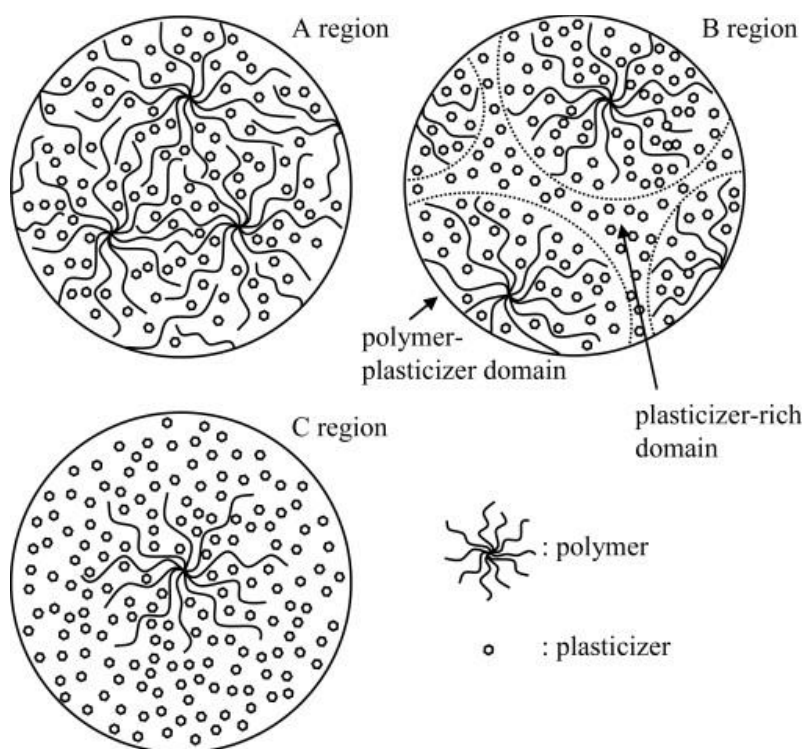


Figure 33 :Schéma de la structure d'un mélange polymère carbohydre / plastifiants [45]

Kiyoski K. *et al.* [45] ont observé des comportements similaires sur des mélanges polymères carbohydrates / plastifiants. Les analyses DSC des mélanges laissent apparaître deux températures de transition distinctes, d'après eux, à faible teneur en plastifiant (région A sur le schéma), le polymère est plastifié. C'est-à-dire que la T_g du système diminue avec l'augmentation de la teneur en plastifiant.

Avec l'augmentation de la teneur, une partie du plastifiant se regroupe pour former des phases riches en plastifiant. Les chaînes de polymères normalement plastifiées constituent alors la phase riche en polymère (région B sur le schéma). On peut donc observer à basse température, la transition vitreuse du domaine riche en plastifiant, puis à plus haute température celle du domaine polymère/plastifiant. Dans les mélanges à fort taux de plastifiant (région C), le domaine riche en plastifiant se développe entraînant « l'élargissement » du domaine polymère-plastifiant. La mobilité moléculaire du polymère serait alors régie par le plastifiant, il en découle une diminution brusque de la Tg.

D'autres explications supposant une miscibilité totale du plastifiant dans la matrice sont trouvées dans la littérature. La relaxation secondaire du mélange serait due à des interactions spécifiques polymère/plastifiant [46] ou encore à des mouvements de chaînes « diluées » dans le plastifiant [44], [47].

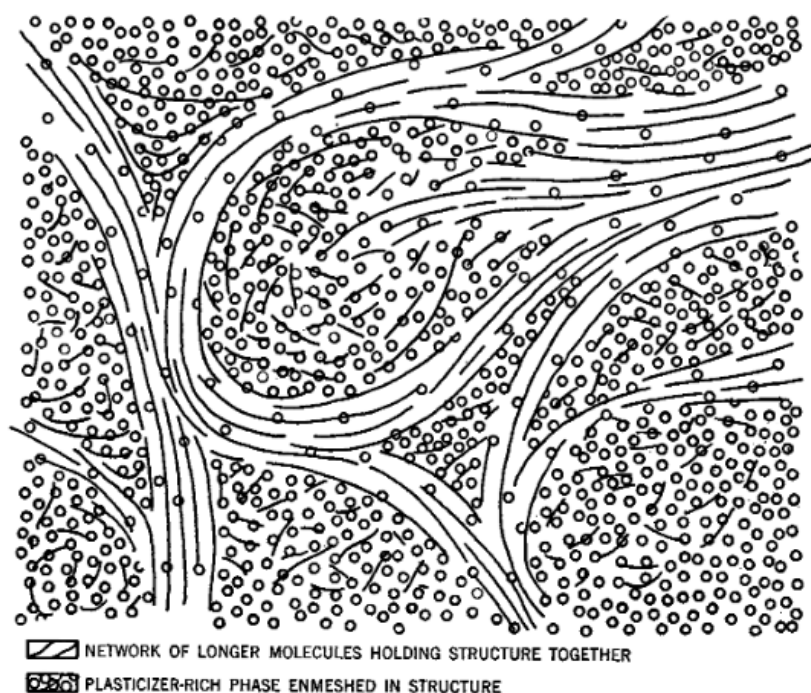


Figure 34 : Représentation théorique d'un mélange polymère/plastifiant [47].

La figure ci-dessus illustre un réseau plus ou moins continu de molécules de polymère. Ce réseau renferme des « poches » de plastifiant ainsi que de certaines chaînes plus courtes de polymère solubles qui constituent une phase riche en plastifiant. De même que dans les autres interprétations, des molécules de plastifiant sont piégées dans le réseau plus dense de chaînes, cela représente la phase riche en polymère. Cette dernière sera flexible mais possédera une résistance élevée. Le degré de flexibilité dépendra de la viscosité de la phase liquide piégée. [47]

1.5.5.3 Influence sur les propriétés mécaniques

L'incorporation de plastifiant dans la matrice d'acétate de cellulose affecte ses propriétés mécaniques. La variation du type et de la concentration en plastifiant affecte également ses propriétés.

Concentration en plastifiant (%)	Température de transition vitreuse (K)	Température de fusion (K)	Propriétés mécaniques		
			Limite d'élasticité (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Résistance aux chocs (Kj/m ²)
13	408	203	78.0	12 ± 5	88 ± 1
17	398	498	66.0	15 ± 5	81 ± 1
20	388	488	58.0	19 ± 3	69 ± 1
23	385	483	53.5	19 ± 5	62 ± 1
28	380	473	42.0	21 ± 3	46 ± 1
33	376	463	29.0	35 ± 1.5	32 ± 0.5

Tableau 4 : Influence de la concentration en DEP sur les propriétés thermiques et mécaniques. [48]

Comme l'ont montré *O.A. Fridman et A.V. Sorokina* [48], l'augmentation de la concentration en plastifiant (DEP dans le cas ci-dessus) entraîne un accroissement de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture, accompagnée d'une chute de la contrainte en traction.

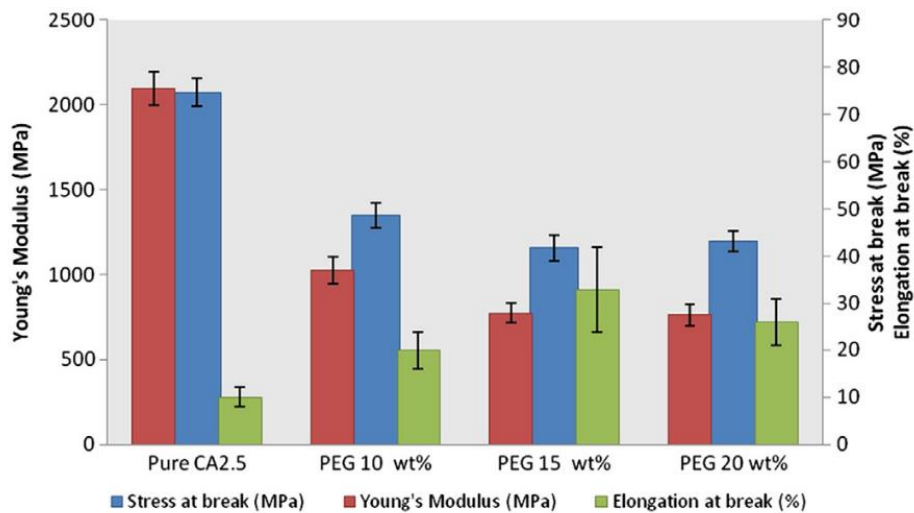


Figure 35 : Influence de la concentration en TEC (triethyl citrate) sur les propriétés mécaniques de l'acétate de cellulose[49]

A partir d'essais mécaniques, *Quintana R. et al.*[49] ont obtenu une diminution de la force à la rupture et une augmentation de l'élongation à la rupture, reflétant ainsi une augmentation de la capacité du matériau à se déformer sans rompre.

La plastification augmente donc la flexibilité des chaînes et conduit à une diminution de la raideur.

Bien que la plastification externe de l'acétate de cellulose soit particulièrement efficace, elle pose un certain nombre de problèmes sanitaires et environnementaux. En effet, de par leurs petites masses molaires et l'absence de liaisons covalentes, les plastifiants diffusent hors de la matrice polymère au cours du temps.

Afin d'éliminer ce phénomène d'exsudation, il apparaît intéressant de greffer le plastifiant sur la matrice de polymère.

1.5.5.4 Influence sur les propriétés rhéologiques à l'état fondu

Dans la littérature, il existe encore très peu d'études concernant le comportement viscoélastique à l'état fondu de l'acétate de cellulose plastifié. En conséquence, il existe très peu de travaux sur la triacétine ou d'autres plastifiants dit « écologiques ». La structure et la dynamique des chaînes macromoléculaires de l'acétate de cellulose semblent être plus complexes que celles des polymères synthétiques et thermoplastiques courants.

Zepnik S. *et al.* [50] ont mis en avant, par l'étude de systèmes d'acétate de cellulose (DS=2.5) plastifiés par le citrate de triéthyle, une diminution de la viscosité accompagnée d'une augmentation du désenchevêtrement des chaînes de CA avec l'augmentation de la teneur en plastifiant dans le mélange.

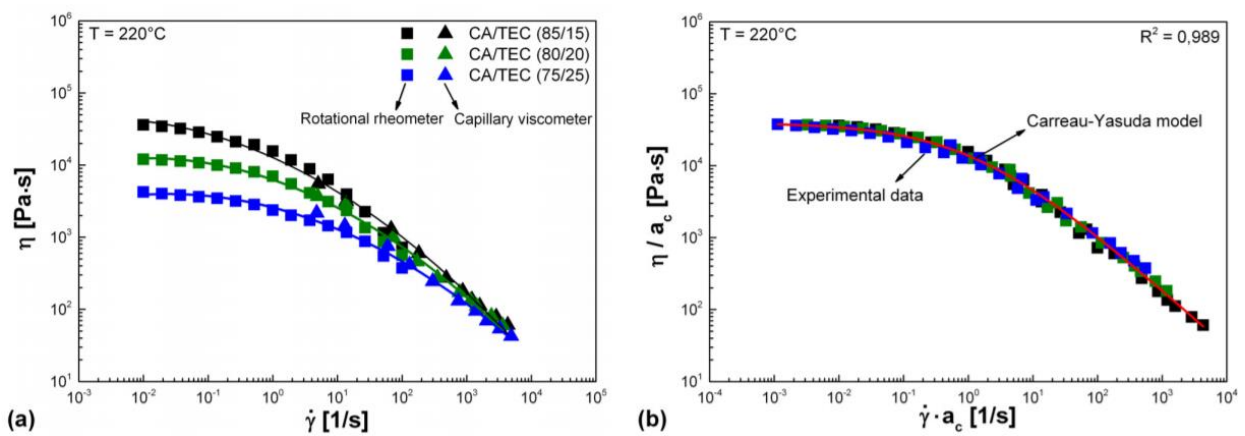


Figure 36 : Viscosité de cisaillement η à 220°C d'échantillons de CA plastifiés en fonction du taux de cisaillement pour différents taux de citrate de triéthyle; (b) Courbe maîtresse calculée à l'aide d'un facteur de décalage a_c dépendant du taux de plastifiant. Zepnik S. *et al.* [50]

En effet ils ont constaté que la viscosité diminuait continuellement avec l'augmentation de la concentration en plastifiant mais également que l'influence du plastifiant était plus prononcée pour de faibles taux de cisaillement, tandis qu'à des taux de cisaillement élevé, son influence diminuait. Ils ont pu tracer une courbe maîtresse à l'aide d'un facteur de décalage a_c dépendant de la concentration en plastifiant. La viscosité du CA plastifié avec 15wt% en poids de citrate de triéthyle a été prise comme courbe de référence. Les facteurs de décalage a_c obtenus avaient les valeurs suivantes : 0,326 pour 20wt% de plastifiant et 0,113 pour 25wt%.

Des mélanges d'acétate de cellulose plastifiés avec de la triacétine et du citrate de triéthyle ont été étudiés par *Erdmann R. et al.* [51]. Ils ont également observé un comportement rhéofluidifiant et une augmentation de la mobilité et de la flexibilité des chaînes avec l'augmentation de la température.

Par l'étude de systèmes d'acétate de cellulose (DS=2.45) plastifiés par la triacétine et le phtalate de diéthyle, *X. Dreux et al.* [52] ont montré que le comportement rhéologique de l'acétate de cellulose plastifié à l'état fondu était principalement associé à de fortes interactions intermoléculaires subsistant à des températures élevées et malgré la présence de plastifiant. En effet, Ils ont montré que la dynamique moléculaire des chaînes ne semble pas, ou très peu, impactée par la teneur en plastifiant sur les plages de composition couramment rencontrées.

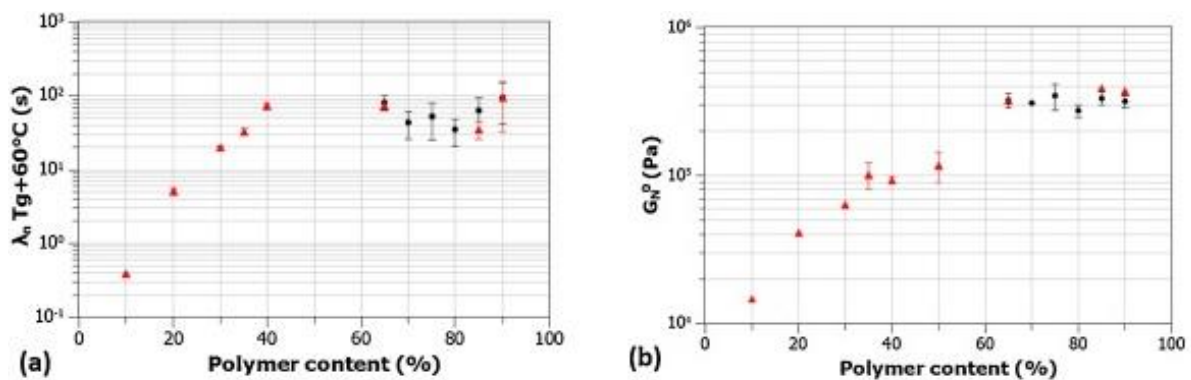


Figure 37 : (a) Evolution des temps de relaxation λ_n à la même distance de la T_g et (b) du module de plateau en caoutchoutique G_N^0 en fonction du taux de polymère dans le mélange. *X. Dreux et al.* [52].

Pour cela, ils ont notamment étudié les temps de relaxation de différents échantillons, à iso-distance de la T_g ($T_g + 60$) afin de les comparer dans le même état de mobilité moléculaire, ainsi que leurs modules au plateau caoutchoutique. Ils ont mis en évidence deux régimes distincts. En dessous de 35wt% de triacétine les temps de relaxation et les masses entre enchevêtrements ne semblent pas être affectés par la teneur en plastifiant. Ils ont suggéré que le comportement viscoélastique des chaînes d'acétate de cellulose, sur cette plage de composition, n'était pas contrôlé par des enchevêtrements mais plutôt par une autre longueur de corrélation provenant de fortes interactions entre chaînes, et ces dernières ne semblent pas être affectées par le plastifiant. D'après eux, le plastifiant ne modifierait que l'environnement local des chaînes à l'échelle du monomère mais pas la structure ni de la dynamique globale des chaînes. Au-delà de 60wt% de triacétine, un important changement dans l'organisation structurale des chaînes d'acétate de cellulose apparaît. L'excès de plastifiant semble alors entraîner la disparition de ces interactions intermoléculaires.

1.6 Modification chimique de l'acétate de cellulose

Deux types de plastifications sont décrits dans la littérature : interne et externe.

Comme nous l'avons vu précédemment, les plastifiants externes sont des molécules à faible volatilité ajoutées par mélange au polymère sans réaction chimique. Contrairement aux plastifiants internes qui sont des molécules ayant réagi avec le polymère d'origine (l'acétate de cellulose di-substitué dans notre cas). Ces molécules greffées font donc entièrement partie du polymère qui possède une nouvelle structure.

Le but de ce travail est de développer un matériau à base d'acétate de cellulose par plastification réactive en extrusion. C'est-à-dire d'incorporer un groupe chimique par réaction (présence de liaisons covalentes) dont l'objectif est d'abaisser la température de transition vitreuse (T_g).

Diacétate de cellulose (DS=2,45)

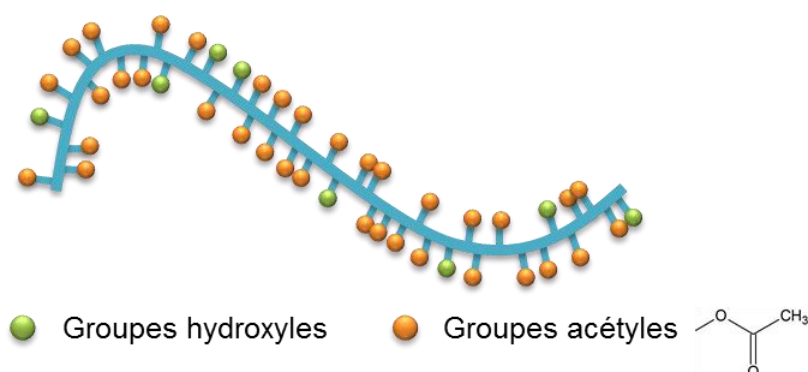


Figure 38 : Représentation schématique du diacétate de cellulose

Des groupements acétyles (ester) et hydroxyles (alcool) sont disponibles sur la chaîne d'acétate de cellulose pour réaction avec les molécules de plastifiants. Chaque unité AGU comporte 2.45 groupements acétyles et 0.55 groupement hydroxyle. Nous nous intéresserons en priorité aux réactions se produisant sur les hydroxyles, ces derniers étant à l'origine du fort réseau de liaisons hydrogènes entraînant la rigidité du polymère.

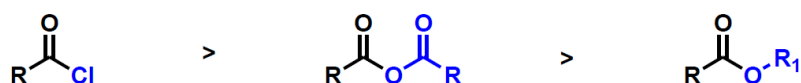


Figure 39 : Classement de la réactivité sur un alcool R_2OH

Les chlorures d'acyle sont des dérivés réactifs des acides carboxyliques. Ils possèdent cependant un point d'ébullition inférieur à celui de l'acide correspondant. De plus lors de la réaction avec un alcool,

de l'acide chlorhydrique est produit. L'utilisation d'une grande quantité de ce type de composés n'est donc pas recommandée dans le cadre de l'extrusion réactive.

Les anhydrides d'acide carboxylique sont quant à eux issus de la réunion de deux fonctions acides, par réaction de déshydratation. Ils seront abordés par la suite.

Nous traiterons également les différentes réactions pouvant avoir lieu en présence d'esters et d'acides carboxylique.

1.6.1 Greffage par estérification

1.6.1.1 Estérification

Une réaction d'estérification est une réaction entre un acide carboxylique et un alcool, qui conduit à la formation d'un ester et d'eau, elle est généralement réalisée sous catalyse acide. Elle s'écrit comme suit :

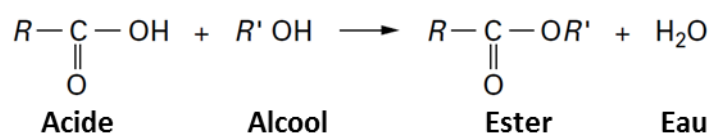


Figure 40: Réaction d'estérification [53]

Cette réaction peut avoir lieu sur les groupes hydroxyles résiduels de l'acétate de cellulose (comme vu précédemment, ils peuvent correspondre à des alcools primaires ou secondaires) avec ajout d'acide carboxylique.

C'est une réaction lente et limitée dont le rendement dépend très peu de l'acide utilisé mais grandement de la classe de l'alcool. Il sera donc nécessaire d'éliminer les molécules d'acide carboxylique n'ayant pas réagi en fin d'extrusion.

<i>Classe de l'alcool</i>	Primaire	Secondaire	Tertiaire
<i>Rendement (%)</i>	67	60	5

Tableau 5 : Ordre de grandeur du rendement de la réaction d'estérification en fonction de la classe de l'alcool pour des mélanges équimolaires [54]

L'équilibre de cette réaction est athermique. C'est-à-dire que la température n'a pas d'impact direct sur le rendement, mais elle peut néanmoins diminuer le temps nécessaire pour parvenir à un rendement élevé.

Pour déplacer cet état d'équilibre il est cependant possible de jouer sur deux facteurs. Le premier étant la mise en excès d'un des réactifs. Pour nous il s'agira de la quantité d'acide carboxylique, la quantité d'alcool étant défini par le degré de substitution de l'acétate de cellulose utilisé. Le deuxième consiste

à éliminer l'eau produite au cours de la réaction. L'équilibre sera donc ainsi déplacé dans le sens de l'estérification.

1.6.1.2 Passage à l'ester

Parfois, cette réaction est également appelée estérification car les anhydrides d'acide sont des dérivés d'acides carboxyliques qui réagissent de façon similaire. Mais contrairement à la réaction vue précédemment, c'est une réaction rapide avec un rendement proche de 100%.

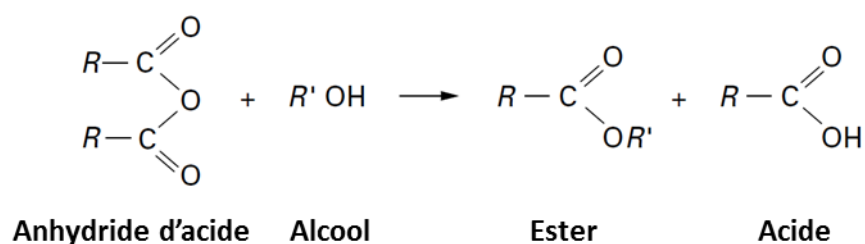


Figure 41 : Réaction de passage à l'ester [53]

Cette réaction peut avoir lieu sur les groupes hydroxyles résiduels de l'acétate de cellulose avec ajout d'anhydride d'acide.

1.6.2 Greffage par trans-estérification

De nos jours, trois voies sont connues pour la réaction de trans-estérification : réaction d'esters avec des alcools, des acides carboxyliques ou d'autres esters. Les trois sont réversibles, l'équilibre peut donc être déplacé dans le sens direct ou indirect avec un excès de réactif ou l'élimination des produits.

1.6.2.1 Alcoolyse ou échange ester/alcool

Une réaction d'alcoolyse est un procédé d'échange du groupe organique R' d'un ester avec le groupe organique R'' d'un alcool.

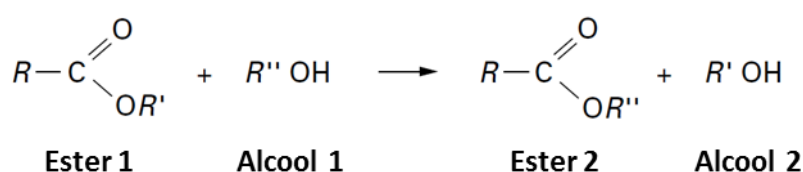


Figure 42: Réaction de trans-estérification ester/alcool ou alcoolyse [53]

Cette réaction peut avoir lieu sur les groupes hydroxyles résiduels de l'acétate de cellulose avec ajout d'un ester, mais également sur les groupements acétyles de l'acétate de cellulose avec ajout d'un alcool. Elle sera généralement prépondérante sur les alcools primaires car ils sont connus comme étant les plus réactifs. Néanmoins avec certains catalyseurs spécifiques ce sera l'alcool secondaire le plus réactif. De très nombreux catalyseurs sont définis dans la littérature pour les réactions de trans-

estérification. Il est recommandé d'utiliser des catalyseurs organométalliques ou des bases fortes non ioniques pour leur efficacité. [55]

1.6.2.2 Echange ester/ester

L'ester ajouté pour réaliser cette réaction est également susceptible de réagir avec le groupement « acétate » de l'acétate de cellulose.

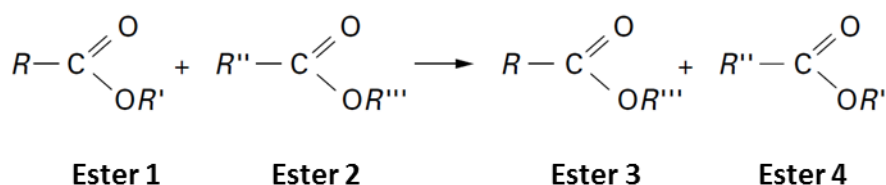


Figure 43 : Réaction de trans-estérification ester/ester [53]

1.6.2.3 Acidolyse ou échange ester/acide

Une réaction d'acidolyse est une réaction d'échange du groupement R' d'un ester avec le groupement R'' de l'acide.

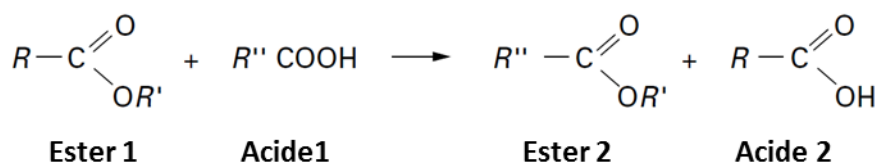


Tableau 6: Réaction de trans-estérification ester/acide ou acidolyse [53]

Cette réaction peut avoir lieu sur les groupements acétyles de l'acétate de cellulose avec ajout d'un acide carboxylique.

1.6.3 Cas particulier de la ROP

La polymérisation par ouverture de cycle (Ring-Opening Polymerization ROP) est une réaction de polymérisation avec ouverture de cycle du monomère qui conduit à une unité monomère qui est acyclique ou contient moins de cycles que le monomère (définition IUPAC).

Les extrémités hydroxyles des chaînes d'acétate de cellulose jouent le rôle de centre réactif où d'autres monomères cycliques peuvent réagir par ouverture de cycle.



Figure 44 : Polymérisation par ouverture de cycle [56].

La polymérisation par ouverture d'esters cycliques initiée par les groupes hydroxyles de biopolymères tel que l'acétate de cellulose partiellement substitué est un procédé couramment rencontré pour la préparation de copolymères à block. [57], [58]

Pour les réactions présentés ci-dessus, des paramètres tels que la température (pour son rôle sur la viscosité et la cinétique de réaction), l'utilisation d'un catalyseur, et dans le cas de l'extrusion réactive la pression, les temps de séjour, le design de la vis et la présence d'évent de dégazage, influent le greffage.

1.6.4 Paramètres influençant le greffage

1.6.4.1 La température

La température est l'un des facteurs les plus influents sur la cinétique de la réaction. Pour une grande majorité des réactions, la vitesse augmente avec la température bien que des comportements assez variés puissent être observés.

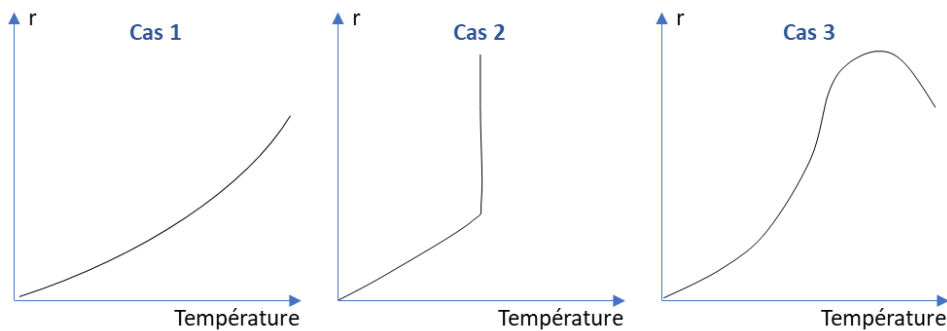


Figure 45 : Evolution de la vitesse spécifique r à concentrations fixées en fonction de la température.

Sur la figure ci-dessus, le cas 2 correspond à une réaction devenant explosive avec l'augmentation de la température tandis que le cas 3 indique une diminution de la vitesse de réaction à partir d'une certaine température, ce qui est notamment le cas des réactions enzymatiques. Le cas 1, quant à lui illustre le comportement le plus général. La vitesse spécifique r peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$r = k \times \text{fonction} \quad \text{Équation 6}$$

Avec k la constante de vitesse.

La loi d'Arrhenius (1889) est une loi empirique qui décrit l'évolution caractéristique de la constante de vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température.

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Équation 7}$$

Avec A le facteur pré-exponentiel (valeur de k quand la température tend vers l'infini) et E_A l'énergie d'activation de la réaction.

Dans le cas de l'extrusion réactive, la température joue également un rôle primordial sur la viscosité du mélange fondu (et donc sur la diffusion des différentes espèces). Augmenter la température semble donc favoriser le greffage. [59]

1.6.4.2 L'utilisation de catalyseurs

Un catalyseur permet l'accélération d'une réaction chimique seulement si cette réaction est thermodynamiquement possible. Accélérer une réaction signifie changer de chemin réactionnel en utilisant une voie plus rapide, dans laquelle se forme des composés intermédiaires de grande réactivité, qui ne pourraient pas se concevoir sans catalyseur. Il participe aux étapes intermédiaires mais sa quantité reste inchangée en fin de réaction, c'est pourquoi une faible quantité de catalyseur permet de transformer une grande quantité de réactifs.

Il est important de noter que l'emploi d'un catalyseur a un impact uniquement sur la cinétique de la réaction (vitesse) et non pas sur l'équilibre thermodynamique. Les proportions de réactifs et de produits qui caractérisent l'état final seront les mêmes avec et sans catalyseur. [60]

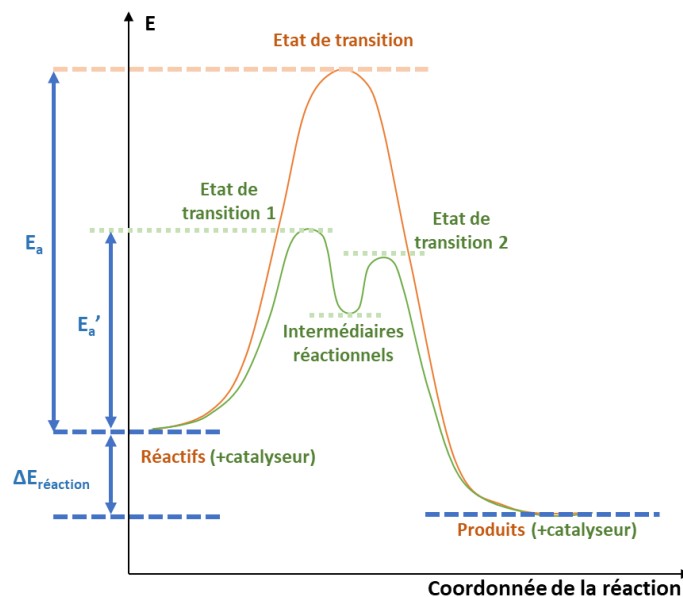


Figure 46 : Modification du profil énergétique par catalyse

La catalyse peut être homogène ou hétérogène. Dans le cas de la catalyse hétérogène, la réaction intervient à l'interface catalyseur/réactifs car le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs. Ce type de catalyse ne pourra pas être utilisé dans notre cas. La catalyse homogène forme une phase avec les réactifs.

Le mécanisme avec formation de complexe intermédiaire est le mécanisme de catalyse homogène le plus répandu (un premier stade conduit à un complexe catalyseur-réactif). Il est notamment observé pour les catalyseurs homogènes tel que les acides, les bases, les ions de métaux de transition et leurs complexes ainsi que les enzymes.

1.6.5 Etat de l'art.

Cette partie est dédiée à l'étude de divers travaux traitant du greffage sur l'acétate de cellulose et autres polymères présentant des groupes hydroxyles.

1.6.5.1 Greffage sur l'acétate de cellulose

- **Estérification / Trans-estérification**

Boulven M. et al [61] ont synthétisé des esters mixtes de cellulose par acylation de l'acétate de cellulose DS=2.45. La réaction a été conduite en voie solvant dans du 1,4-dioxane pendant 15h à 90°C.

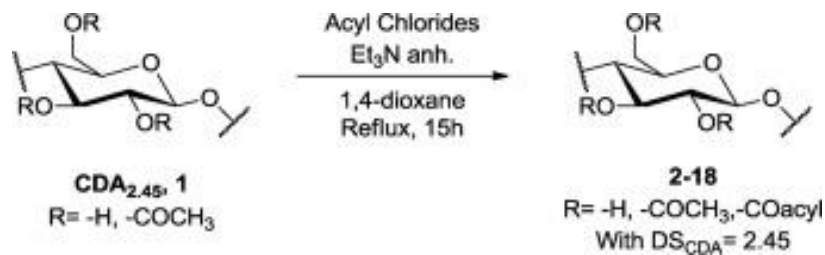


Figure 47 : Conditions expérimentales utilisées pour l'acylation du diacétate de cellulose [61]

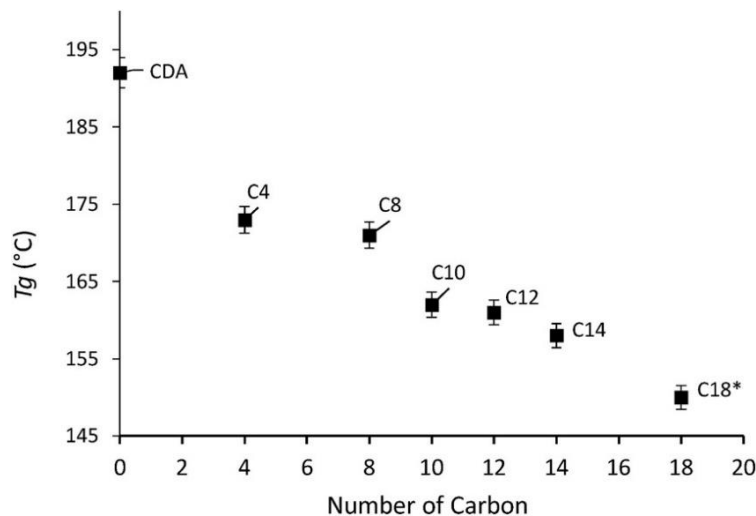


Figure 48 : Evolution de la Tg pour esters mixtes de cellulose en fonction du nombre de carbones de la chaîne pendante pour un DS de 0.24 (DS de 0.31 pour C18). CDA=cellulose diacétate non plastifié. [61]

Dans leurs travaux, ils ont proposé d'étudier l'évolution de la Tg en fonction de la longueur de la chaîne grasse greffé pour un DS donné de 0.24. Ils ont mis en avant une diminution de la Tg avec l'augmentation de la longueur de la chaîne grasse (de 4 à 18 carbones). Une baisse de 15°C a été observée pour le greffage d'un chlorure d'acide à 4 carbones, de 23°C pour un chlorure d'acide à 14 carbones et de 42°C pour 18 atomes de carbone (avec un DS légèrement supérieur de 0,31). Ils ont attribué l'abaissement de la Tg au degré de flexibilité des chaînes grasses pendantes, qui d'après eux est favorisé par la longueur de la chaîne, mais également à une augmentation du volume libre avec l'allongement de la chaîne pendante qui contribue à améliorer le degré de liberté des chaînes de polysaccharides.

L'utilisation d'un chlorure d'acyle en C18 contenant une insaturation le long de la chaîne aliphatique a permis de montrer une réduction de la mobilité, et donc une augmentation de la Tg par rapport à un greffon sans insaturation.

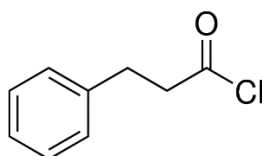


Figure 49 : Hydrocinnamoyl chloride

Ils ont testé d'autres types de greffons suivant le même protocole. C'est avec l'hydrocinnamoyl chloride qu'ils ont obtenu la plus grande baisse de Tg, moins 67°C soit une Tg de 125°C, avec un DS de 0.52, pratiquement 100% des groupement hydroxyles sont substitués dans ce cas-là. Ils ont ainsi décrit la structure optimale du greffon à utiliser pour séparer efficacement les chaînes macromoléculaires sans générer d'interactions pouvant augmenter sa rigidité : « un réactif constitué d'un segment d'espace linéaire directement ancré au squelette de la cellulose avec un groupe aromatique volumineux terminal ».

- **ROP**

Quintana R. et al. [39] ont analysé le greffage par ouverture de cycle en mélangeur de l'acétate de cellulose (DS=2.1 et DS=2.5) avec du lactide.

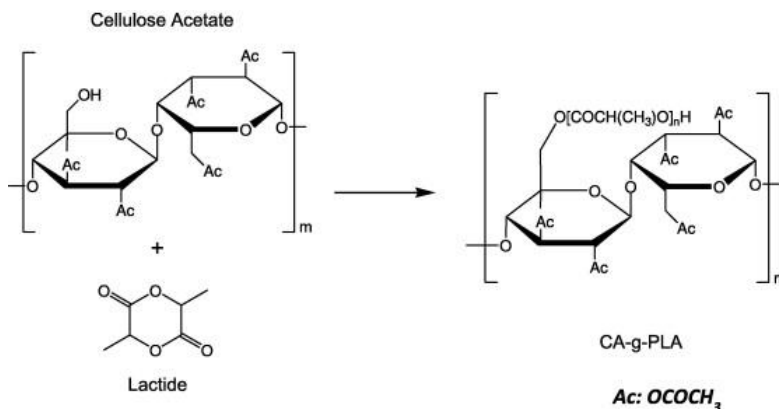


Figure 50 : greffage in situ du lactide sur l'acétate de cellulose [39].

Ils ont fait varier la teneur en poids de lactide dans un mélange et ont utilisé un catalyseur à base d'étain (tin-bis(2-ethylhexanoate)). La réaction a été conduite à 235 ° C pendant 45 minutes en mélangeur interne. Le produit de réaction a été purifié par dissolution/précipitation afin d'éliminer le lactide n'ayant pas réagi et l'homopolymère d'acide polylactique éventuellement formé dans la réaction.

Les copolymères obtenus ont été analysés par RMN du proton et par DSC. La température de transition vitreuse la plus basse (105°C) a été observée pour un échantillon d'acétate de cellulose DS=2.5 préparé avec 45%wt de lactide. Le degré de polymérisation (Dp) moyen des chaînes de lactide greffées pour cet échantillon a été évalué à 5.89.

Teramoto Y. et al. [62] ont également étudié le diacétate de cellulose (DS=2.15) greffé acide polylactique. Ils ont comparé la réactivité de la polymérisation par ouverture de cycle lactide à celle de la polycondensation de l'acide lactique, dans les deux cas en présence de 0.1wt% de tin-bis(2-ethylhexanoate). La ROP, même en procédé sans solvant, permet d'obtenir des DS et des Dp supérieurs avec des conditions réactionnelles équivalentes.

Szamel G. et al. [63] se sont proposé de modifier de l'acétate de cellulose (DS=1.7) avec de la caprolactone (CL) dans diverses conditions de réaction au mélangeur interne. Ils ont étudié une plage de température de 120 à 220 ° C, avec un temps de réaction compris entre 5 et 45 min. Le tin-bis(2-ethylhexanoate) à 0.1wt% a été utilisé comme catalyseur. Dans les conditions expérimentales les plus sévères (220°C – 45min – avec catalyseur), ils ont réussi à greffer 44wt% de polycaprolactone. Cela leur a permis de comparer les propriétés thermomécaniques de l'acétate de cellulose plastifié interne et externe avec la caprolactone.

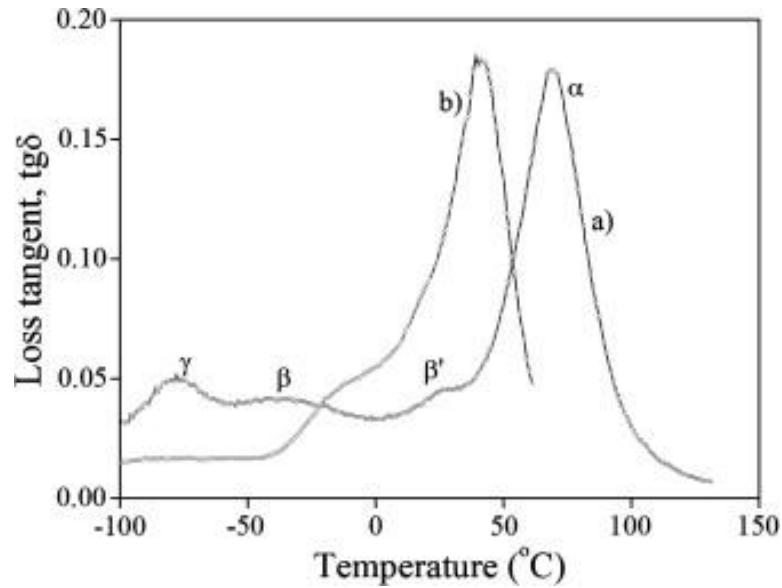


Figure 51 : Effet de la plastification interne et externe sur le spectre mécanique dynamique de l'acétate de cellulose modifié [63]

La courbe (a) correspond au CA plastifié externe avec 40% en poids de caprolactone et la (b) au CA ayant réagi avec de la caprolactone à 220 °C pendant 45 min, soit une teneur en polycaprolactone greffée d'environ 44% en poids. Une réduction de la Tg de l'acétate de cellulose d'environ 30°C supplémentaire peut être observée pour le CA plastifié interne. Cela indique clairement que la plastification interne est plus efficace que l'effet plastifiant externe du monomère de caprolactone.

Des études similaires, utilisant les mêmes conditions réactionnelles, ont été réalisées par Vidéki B. et al. [64], [65].

Hatakeyama H. et al. [66] ont aussi étudié l'effet du greffage de chaînes de polycaprolactone sur les propriétés thermiques dynamiques de l'acétate de cellulose. Le CA-g-polyCL a été synthétisé à partir de CA (DS=2.45) par la ROP de l' ϵ -caprolactone. Ils ont fait varier les ratios CL / OH (OH disponibles sur l'acétate de cellulose) de 2 à 20. La polymérisation a été effectuée pendant 12 h à 150 °C en présence de dilaurate de dibutylétain (DBTDL) comme catalyseur. Le module dynamique de stockage (E'), le module dynamique de perte (E'') et $\tan\delta$ ont été mesurés sur une plage de températures allant de -150 à 50 °C par DMA.

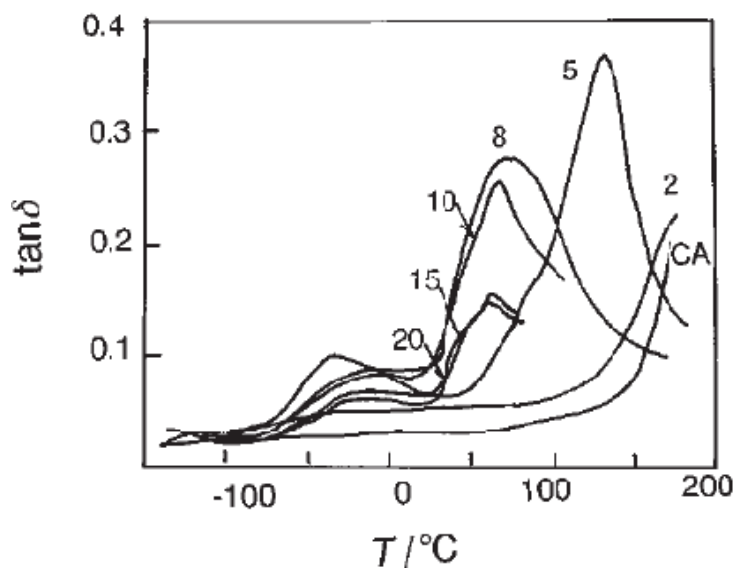


Figure 52 : $\tan\delta$ d'échantillons de CA et CA-g-PCL avec plusieurs rapports CL/OH mesurés à 1,0 Hz en DMA. [66]

Le facteur de perte $\tan\delta$ montre une variation des températures de transition α et β avec l'augmentation de la quantité de CL. La transition β est d'autant plus marquée que la longueur de la chaîne de PCL augmente. L'intensité de la transition α augmente puis diminue après avoir atteint un maximum pour un rapport CL/OH=5. Les auteurs attribuent cela à la mobilité moléculaire des chaînes principales qui seraient plus importantes pour ce rapport. Autrement dit, lorsque la longueur de la chaîne PCL latérale est courte ou que la cristallinité augmente, le mouvement moléculaire libre est perturbé.

Dans une autre publication, *Teramoto Y. et al* [67] ont comparé les effets de la température et du temps de réaction sur l'avancement de la copolymérisation de ϵ -caprolactone et du lactide sur du diacétate de cellulose afin de contrôler de la proportion relative des deux degrés de substitution en choisissant les conditions de réactions appropriées.

De façon similaire, *Yoshioka M. et al.* [68] ont étudié la copolymérisation par ouverture de cycle de la caprolactone et du lactide sur le diacétate de cellulose (DS=2.4-2.5) en présence de SnOct_2 comme catalyseur. Leur étude a permis de montrer que la coexistence de chaînes greffées de polycaprolactones et d'acide poly lactique confère à l'acétate de cellulose modifié une thermoplasticité, une élasticité et un caractère amorphe élevés.

1.6.5.2 Greffage sur la cellulose

Les réactions ayant lieu sur les sites hydroxyles de la cellulose semblent pouvoir être transposées à l'acétate de cellulose, en tenant compte tout de même des fonctions ester désormais présentes sur la macromolécule.

- **Oxydation / Amination**

Leguy J. et al [69] ont proposé de préparer des matériaux thermoplastiques à base de cellulose par greffage d'amines sur des substrats oxydés au periodate. La plastification interne de la cellulose est ainsi réalisée en augmentant à la fois la flexibilité des chaînes (oxydation) et le volume libre (greffage). Pour cela, ils ont réalisé dans un premier temps une oxydation au periodate de la cellulose pour couper le cycle de glucose et générer des groupes aldéhydes, donnant ainsi lieu à la dialdéhyde cellulose. Puis dans un second temps, les groupes aldéhydes hautement réactifs ont été utilisés pour greffer des agents plastifiants.

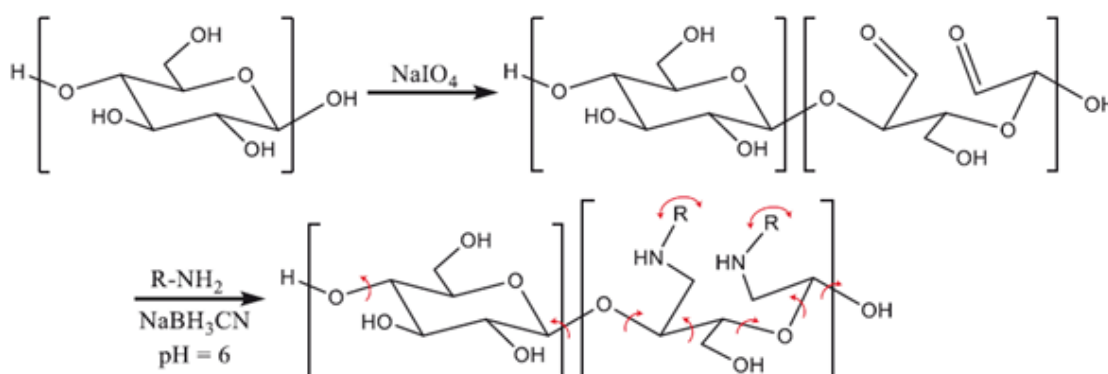
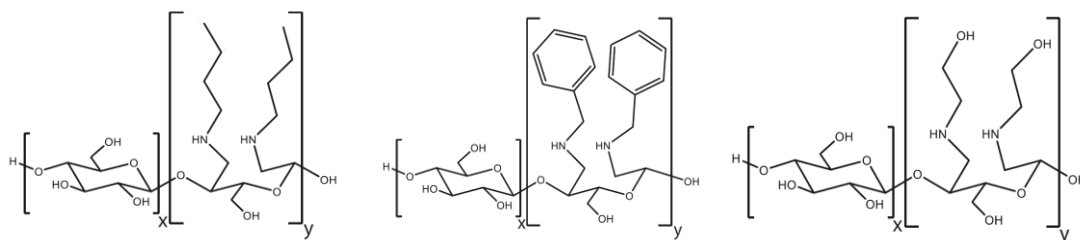


Figure 53 : Schéma de réaction de l'oxydation au périodate de la cellulose suivie d'une amination réductrice. Les flèches rouges illustrent la différence de mobilité entre les anneaux de glucosyle intacts de la cellulose et les anneaux oxydés greffés. [69]

L'oxydation au periodate ouvre sélectivement l'anneau de glucose. En effet, elle clive les liaisons entre les diols vicinaux (présents sur le monomère de cellulose entre les positions C2 et C3) et transforme les alcools secondaires en groupes aldéhydes. Cette réaction est caractérisée par son degré d'oxydation (DO) qui représente le nombre moyen de groupes aldéhydes introduits par unité AGU.

Après l'oxydation au periodate, la butylamine, l'éthanolamine et la butylamine ont été greffées sur les groupes aldéhydes formés (DO allant de 0,80 à 1,76).

Par cette méthode, ils ont obtenu des températures de transition vitreuse comprises entre 122 et 69°C, en fonction du degrés d'oxydation et de la modification par greffage.



Initial DO	Butylamine (Bu)					Benzylamine (Bn)				Ethanolamine (Et)				
	Name	DS	Yield (%)	T _g (°C)	T _α (°C)	Name	DS	Yield (%)	T _g (°C)	Name	DS	Yield (%)	T _g (°C)	T _α (°C)
0.80	-	-	-	-	-	Bn0.80	0.49	87.0	122	-	-	-	-	-
0.96	-	-	-	-	-	Bn0.96	0.58	n/a	111	-	-	-	-	-
1.01	Bu1.01	0.46	68.1	114	128	-	-	-	-	Et1.01	0.53	45.5	103	150
1.10	Bu1.10	0.58	68.8	102	-	Bn1.10	0.64	90.1	101	Et1.10	0.59	n/a	93	123
1.22	Bu1.22	0.87	66.8	98	105	-	-	-	-	Et1.22	0.80	43.4	96	137
1.59	Bu1.59	1.17	50.2	84	-	Bn1.59	1.06	58.0	103	Et1.59	1.20	46.2	90	151
1.65	-	-	-	-	-	Bn1.65	1.23	76.1	91	-	-	-	-	-
1.76	Bu1.76	1.22	38.2	73	-	-	-	-	-	Et1.76	1.22	20.8	69	-

Figure 54 : DO initiale, DS, rendements massiques et températures de transition vitreuse des échantillons greffés.[69]

- **Estérification / Trans-estérification**

Hu H. et al. [70] ont proposé d'estérifier la cellulose avec un mélange d'acide gras et d'anhydride catalysé à l'acide sulfurique (H₂SO₄). Le pré-mélange est agité 60min à 80°C avant ajout de la cellulose, le tout est placé dans un broyeur à billes. La réaction est conduite à 80°C, 375 rpm pendant différents temps. La matière obtenue est ensuite purifiée à l'aide d'un procédé de lavage/filtration et séchée sous vide. L'anhydride acétique réagit avec la chaîne d'acide pour former un anhydride mixte acétique/chaîne d'acide gras.

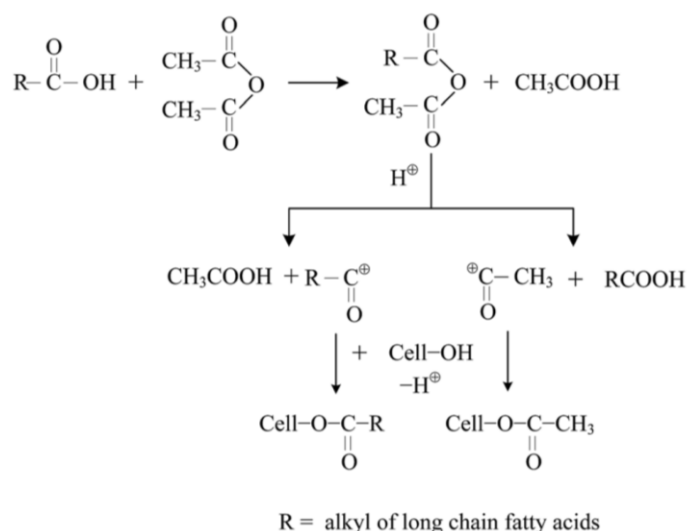


Figure 55 : Mécanisme d'estérification mixte de la cellulose en présence d'acides gras et d'anhydride acétique. [70]

Les degrés de substitution des acides gras greffés (DS_f) et des fonctions acétyles (DS_a) ont été obtenus par analyse RMN 1H. Ils ont montré que l'utilisation d'acides gras à longues chaînes favorisait la réaction d'acétylation, ces derniers ayant une réactivité moindre. Ils ont également mis en évidence l'absence d'effet du temps de réaction sur le DS en fonctions acétyles, autrement dit la réaction d'acétylation a lieu rapidement en raison de la haute réactivité des réactifs à chaîne courte.

Fatty acid	Milling time (min)	DS_f	DS_a	DS_{total}
Octanoic acid	30	0.217	1.825	2.042
	60	0.272	1.831	2.013
	90	0.334	1.885	2.219
	120	0.402	2.006	2.408
	150	0.383	1.927	2.310
Lauric acid	30	0.108	1.732	1.840
	60	0.189	1.968	2.057
	90	0.201	2.034	2.235
	120	0.236	2.126	2.362
	150	0.254	1.972	2.226
Palmitic acid	30	0.076	1.998	2.074
	60	0.096	2.080	2.176
	90	0.134	2.214	2.348
	120	0.167	2.163	2.330
	150	0.146	2.128	2.274

Tableau 7 : Degrés de substitution des acides gras greffés (DS_f) et des fonctions acétyles (DS_a). [70]

Peydecastaing J. et al. [71] ont également étudié la formation d'ester de cellulose à l'aide d'un pré-mélange d'acide gras et d'anhydride acétique. Les réactions ont été effectuées à 100 ° C pendant 1 h. Ils ont obtenu des valeurs de DS relativement faibles comparées aux réactions catalysées par l'acide

sulfurique. Pour la température maximale testée (175 ° C), seulement 2% des groupes hydroxyles de la cellulose ont été estérifiés.

Un procédé similaire a été utilisé par *Vaca-Garcia C. et al.* [72] . Ils ont réalisé un pré-mélange composé d'acide gras et d'anhydride acétique, en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur. La réaction a été conduite à 90 ° C pendant 1 heure. De la cellulose a ensuite été ajoutée au mélange à 110 ± 130 ° C pendant 1 ± 3 h. Dans le cas de l'acide octanoïque, 3h de réaction à 130°C sont nécessaire pour obtenir le plus haut degré de substitution total (DS=2.18), et également en groupement acétyle et octanoyle (DSacétyle=1.42 et DSoctanoyle=0.76). Ils ont également mis en évidence qu'une augmentation du nombre de carbones du substituant acide (de 8 à 18) diminue le rendement de la réaction de greffage.

Virtanen S. et al. [73] ont synthétisé des esters cellulosiques mixtes en utilisant un pré-mélange anhydride acétique /acide ou anhydride d'acide (C6 et C12). La réaction a été activée par ajout d'acide sulfurique et conduite 6h à 70°C. Ils ont également conduit l'estérification direct de la cellulose à l'aide de chlorure d'acyle et un excès de pyridine 16h à 70°C. Les structures des esters de cellulose ont été caractérisées (degré de substitution des esters de cellulose et propriétés thermiques).

Le tableau ci-dessous reprend quelques-uns de leurs résultats (noté en équivalent AGU).

Réactif A	Réactif B	DS acétate	DS hexanoate	Tg (°C)	Tm (°C)	Dégradation (°C)
AA (5eq)	HA (4eq)	2.2	0.2	66	168	330
AA (5eq)	HAA (4eq)	2.4	0.4	63	172	345
HC (3eq)	∅	0	1.2	Nd.	Nd.	326

Tableau 8 : Paramètres de réactions et propriétés thermiques des ester de celluloses. AA= Anhydride acétique, HA= acide hexanoïque, HAA= anhydride d'acide hexanoïque, HC= chlorure d'acyle hexanoïque, Nd= non déterminé. [73]

Leur étude a montré que l'estérification est une voie de modification prometteuse pour la cellulose car elle lui confère un comportement thermoplastique et améliore ses propriétés mécaniques sans l'utilisation d'agents externes tels que des plastifiants. Ils ont également souligné que le groupe hexanoate en position C6 sur le squelette de la cellulose joue le rôle d'un plastifiant interne, en améliorant l'aptitude au traitement thermique et augmente la résistance et la rigidité de l'ester de cellulose.

Biswas A. et al. [74] ont préparé des acétates de cellulose par un procédé sans solvant. L'acétylation de la cellulose en présence de l'anhydride acétique a été réalisée avec iode I₂ en tant que catalyseur. La réaction a été conduite à 100°C pendant 10min, c'est une méthode simple et rapide avec de hauts taux de conversion (jusqu' à 82%).

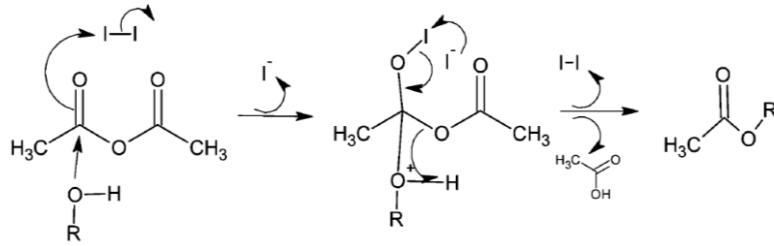


Figure 56 : Mécanisme de l'acétylation avec I_2 . [74]

Le mécanisme catalytique de l'iode semble donc plus efficace avec les alcools pour les réactions d'estérification que les acides de Lewis. Mais nous verrons par la suite que ce type de catalyseur engendre de fortes dégradations de la chaîne de polymère.

Vaca-Garcia C. et al. [75] ont étudié les températures de transitions d'esters gras de cellulose avec différents degrés de substitution par analyse thermique mécanique dynamique. Ils ont observé deux relaxations principales qu'ils ont attribuées à la température de transition vitreuse (transition α) et au mouvement local des groupements latéraux (transition β). Les échantillons ont été préparés à l'aide de chlorure d'acide (de 8 à 18 carbones) en présence de pyridine à 130°C pendant 2h sous agitation. La quantité de chlorure d'acide a été modifiée afin d'obtenir différentes valeurs de DS (ME monoester, DE diester, TE triester).

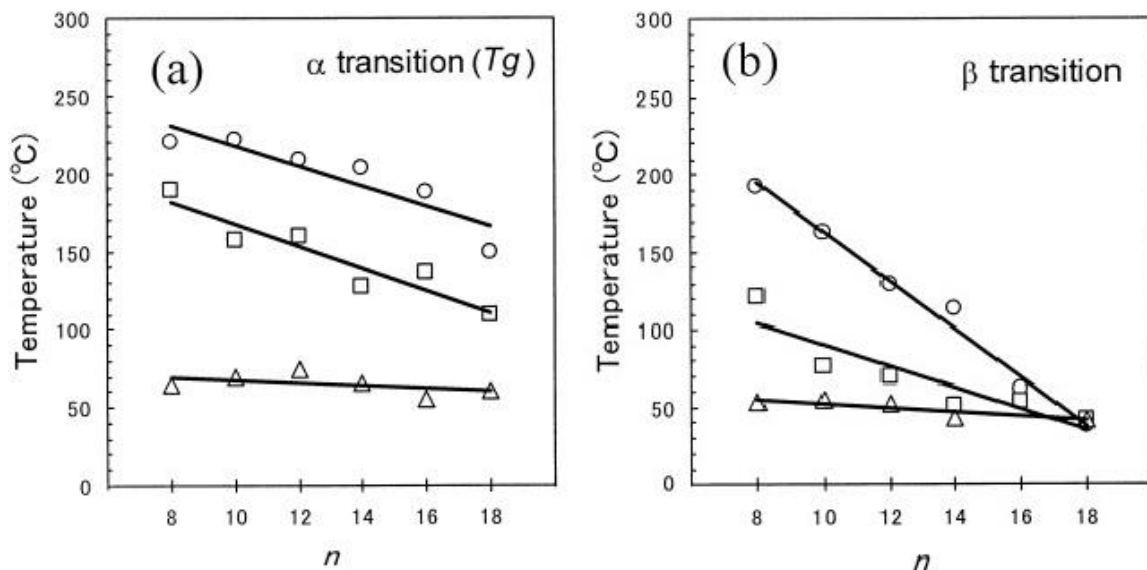


Figure 57 : DMTA (a) T_g et (b) transition β des esters gras cellulose en fonction du nombre d'atomes de carbones du substituant acyle (n): (o) MEs, (\square) DEs, et (\triangle) Tes. [75]

Les températures des deux transitions diminuent lorsque le DS ou le nombre d'atomes de carbone (n) du substituant acyle augmente. Pour les mono et diesters de cellulose, ils ont observé une diminution linéaire de la T_g avec l'augmentation du nombre de carbones n. Ils ont attribué cela à la création d'un volume libre supplémentaire lié à l'allongement des chaînes d'acides gras. Cette augmentation de

volume libre est d'autant plus importante que les chaînes latérales greffées sont adjacentes à des groupes hydroxyles (la diminution des températures est plus faible avec l'augmentation du DS). La Tg des TE n'est pas affectée par n.

- **ROP**

Hafrén et Córdova [76] ont greffé de l' ϵ -caprolactone sur un substrat solide de cellulose. Dans cette étude l'acide tartrique a été utilisé comme catalyseur (0.1eq en ϵ -CL). Le mélange catalyseur/ ϵ -CL est introduit dans un flacon en verre et porté à 120°C. Le substrat cellulosique solide est alors introduit dans le mélange pendant 6h puis purifié par une extraction soxhlet et enfin séché.

Ils ont également réalisé l'estérification en voie solide de la cellulose avec de l'acide hexadécanoïque ou de l'acide pentynoïque suivant le même procédé. Les analyses de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont mis en évidence la fonction carbonyle correspondant aux groupes esters de l' ϵ -caprolactone ou des acides greffés de la fibre.

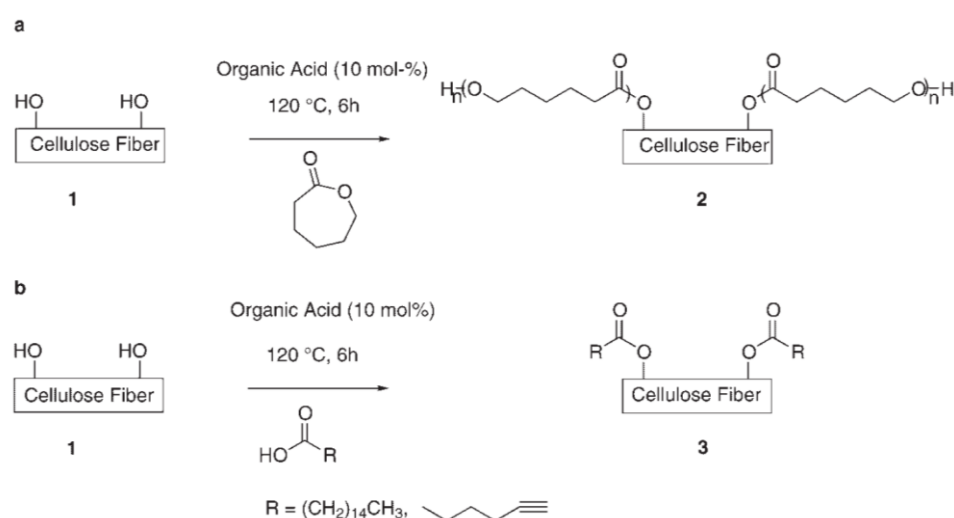


Figure 58 : a) catalyse acide organique du greffage par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone sur les fibres de cellulose b) catalyse acide organique du greffage par esterification de l'acide hexadécanoïque ou de l'acide pentynoïque sur les fibres de cellulose. [76]

Lönnberg H. et al. [77] ont également étudié le greffage par ROP de la cellulose avec la ϵ -caprolactone et du lactide. Cependant pour réaliser ce greffage ils ont dans un premier temps augmenté le nombre de groupes hydroxyles disponibles sur la surface de la cellulose en faisant réagir, dans une première étape, les groupements hydroxyles natifs de la cellulose avec l'anhydride d'acétone bis-MPA (bis MPA = acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique). La seconde étape de la réaction consiste à le faire réagir avec la ϵ -CL et le lactide. Cette étape est réalisée avec le tin(II) 2-éthylhexanoate comme catalyseur ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) en voie solvant pendant 18-20h.

Afin de faire varier le nombre de groupes hydroxyles disponibles pour la réaction de greffage, ils ont également utilisé de la cellulose native et de la cellulose modifiée xyloglucane-bis-MPA (XG-bis-MPA).

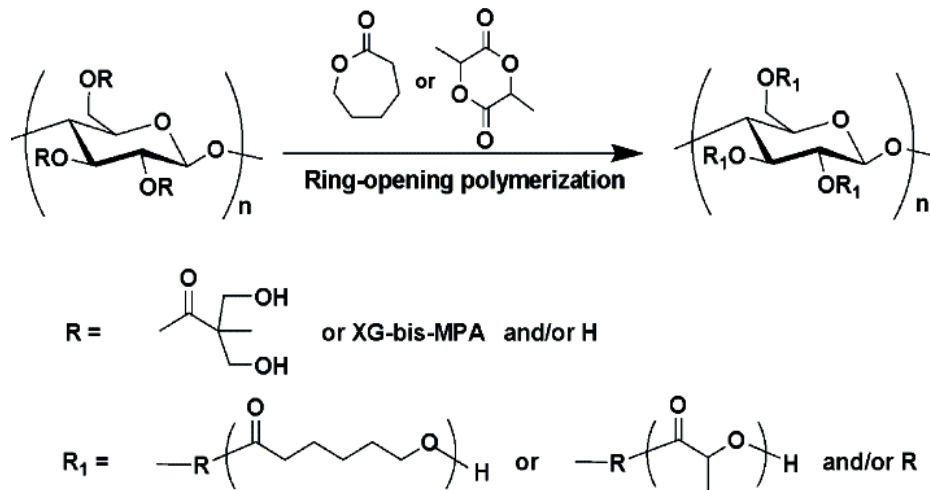


Figure 59 : Réaction de la ϵ -CL et du lactide sur un substrat de cellulose, cellulose modifiée bis-MPA et cellulose modifiée XG-bis-MPA. [77]

Ils ont ensuite analysé le greffage obtenu par spectroscopie IRTF. Dans le cas des substrats greffés polycaprolactones, une augmentation du pic à 1729cm^{-1} indique une augmentation de la poly-CL greffée. Le substrat modifié bis-MPA présente la meilleure efficacité de greffage. Le nombre de groupes hydroxyles disponibles sur la cellulose pour greffage semble donc être considérablement augmenté lors d'une modification avec le bis-MPA. Dans le cas des substrats greffés acide polylactique (PLA) les mêmes tendances sont observées, le pic caractéristique se situe à 1760cm^{-1} .

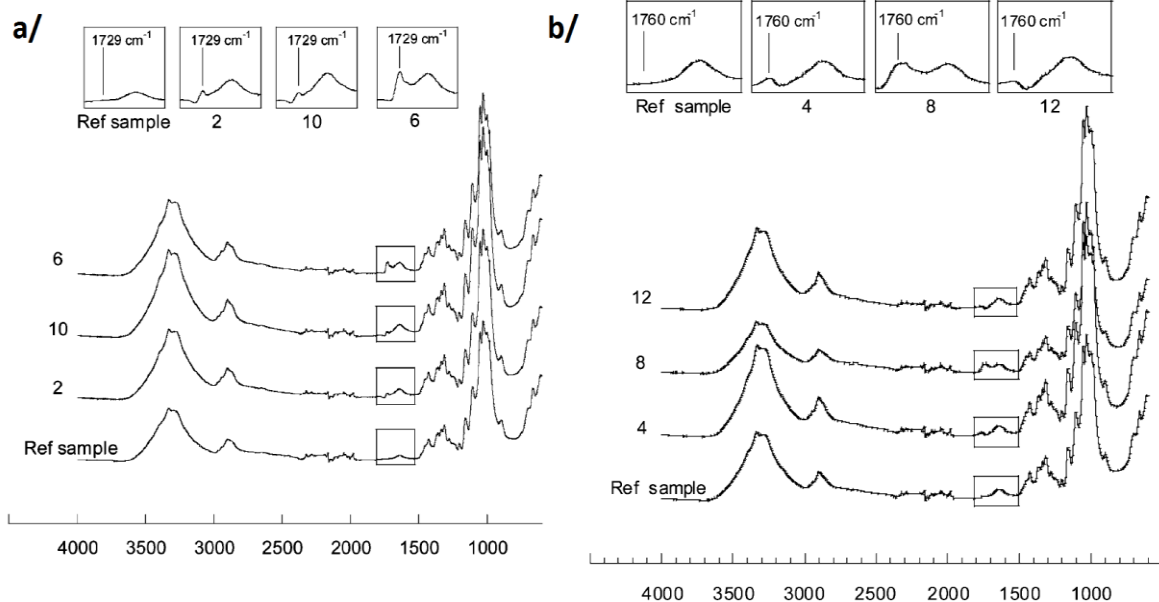


Figure 60 : a/ Spectre FTIR de la cellulose en référence, de la cellulose greffée PCL (2) de la cellulose greffée PCL modifiée XG-bis-MPA (10) et de la cellulose greffée PCL modifiée bis-MPA (6) - b/ Spectre FTIR de la cellulose en référence, de la cellulose greffée PLA (4) de la cellulose greffée PLA modifiée XG-bis-MPA (12) et de la cellulose greffée PLA modifiée bis-MPA (8)

Carlsson *et al.* [78] ont expérimenté le greffage de la cellulose par ROP avec de la polycaprolactone in situ dans une microbalance. Le but de l'étude était de surveiller la polymérisation en temps réel. Pour

réaliser cette réaction, ils ont utilisé un catalyseur organique, le 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] déc-5-ène (TBD), à deux concentrations différentes (0,5 et 1,0% en moles). Les résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence que le doublement de la quantité de catalyseur entraînait une augmentation de la quantité de polymère greffé (bien que cette augmentation soit inférieure au double de la quantité).

Pendergraph A. et al. [79] ont étudié la polymérisation par ouverture de cycle du carbonate de triméthylène (1,3-dioxane-2-one, TMC) sur la cellulose dans le dichlorométhane à 40°C. Ils ont utilisé des bases fortes comme le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) ou le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD) comme catalyseur. L'alcool benzylique a été utilisé comme initiateur de la réaction résultant en la formation de polymère libre, non lié, formé parallèlement au greffage.

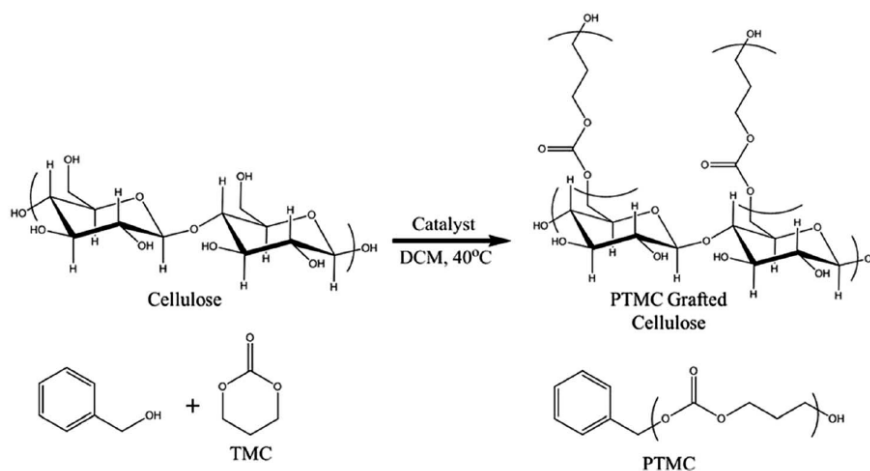


Figure 61: Schéma de la réaction de greffage cellulose / TMC. [79]

Ils ont modifié la cellulose avec des conditions de réaction douces. Des polymérisations rapides (1 min) avec un degré de conversion du TMC supérieur à 99% ont été réalisées avec l'utilisation de TBD. Le greffage (taux et longueur de chaîne) peut être ajusté en faisant varier le temps de réaction lorsque DBU est utilisé comme catalyseur ou en faisant varier le rapport du monomère / initiateur lors de l'utilisation du TBD, plus actif.

1.6.5.3 Greffage sur d'autres polymères hydroxylés

Cette partie est dédiée à l'étude du greffage sur d'autres polymères contenant des fonctions hydroxyles :

- L'amidon est un biopolymère qui se compose d'un mélange de deux α -D-glucanes : l'amylose (pratiquement linéaire, liaisons 1-4) et l'amylopectine (ramifié, liaisons 1-6).

- Le paramylon est un glucane naturel lié par les liaisons β -1,3 que l'on trouve dans les *Euglena gracilis* (algue unicellulaire).
- Le curdlan est un glucane β -1,3 que l'on trouve dans les *Alcaligenes faecalis* (bactérie). [80]
- L'EVOH (éthylène vinyle alcool) est un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique qui présente de nombreux groupes hydroxyles, sites préférentiels pour des réactions de greffage.

	Polymères	Réactifs	Principales conclusions	Réf
Estérification / Trans-estérification	Amidon	Lactide + catalyseur : tin(II)2ethylhexanoate	<ul style="list-style-type: none"> • À des températures élevées, la tendance du lactide à homopolymériser est grandement augmentée entraînant une diminution du pourcentage du degré de greffage • L'augmentation du temps de réaction conduit à une augmentation du taux d'acide polylactique greffés • Meilleure réactivité des groupements hydroxyles situés sur le carbone numéro 6 	<i>Salimi K. et al.</i> [81] <i>Q. et al.</i> [82]
		Anhydride acétique + catalyseur : iode	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation du DS de greffage avec l'augmentation des ratios anhydride/amidon et iode/amidon. • Forte dégradation des chaînes en présence de iode (agent oxydant) 	<i>Biswas A et al.</i> [83]
	Paramylon	Acides carboxyliques + anhydride trifluoroacétique	<ul style="list-style-type: none"> • Diminution des températures de fusion et de transition vitreuse des esters avec l'augmentation du nombre de carbones. 	<i>Gan H et al.</i> [84]
	Curdlan	Acides carboxyliques + anhydride trifluoroacétique	<ul style="list-style-type: none"> • Tous les esters ont été obtenus avec un DS=3 • Diminution de la température de fusion avec l'augmentation du nombre de carbones dans la chaîne latérale • La température de transition vitreuse diminue avec l'augmentation de nombre de carbones mais à partir de 5 carbones elle se stabilise • Avec 8 carbones dans la chaîne latérale, les endothermes de fusion ne sont plus observés par DSC 	<i>Marubayashi H. et al.</i> [85]
ROP	Amidon	Carbonate de triméthylène (TMC) + catalyseurs basiques	<ul style="list-style-type: none"> • Très forts taux de conversion de TMC en PTMC (poly(triméthylène carbonate)) • Greffage uniquement en surface du PTMC sur l'amidon 	<i>Samuel C. et al.</i> [86]
	EVOH	ε-caprolactone + divers catalyseurs	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacité équivalente de tous les catalyseurs, à l'exception des dérivés du titane (inefficaces) • À des températures plus élevées ce sont les catalyseurs organométalliques et organiques qui sont les plus efficaces pour la réaction de trans-estérification. Notamment le TBD (1.5.7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene) 	<i>S. Touhthouh et al.</i> [55]
		ε-caprolactone + catalyseur : tin(II)2ethylhexanoate	<ul style="list-style-type: none"> • Totale réaction des homopolymères de PLC (poly (ε-caprolactone)) • Diminution du Dpn et augmentation du DS lors d'une augmentation du temps de séjour. Avec un temps plus long, les chaînes de greffons sont plus courtes mais plus nombreuses. 	<i>F. Becquart et al.</i> [87]

1.7 Extrusion réactive

1.7.1 L'extrudeuse bi-vis corotative

1.7.1.1 Généralités

Le principe de l'extrusion est très ancien, il remonte à environ 200 ans avant JC avec la vis d'Archimède (dispositif mis au point par Archimède lors d'un voyage en Égypte dans le but de permettre aux habitants du bord du Nil d'arroser leurs terrains). C'est un procédé qui est utilisé depuis un grand nombre d'années dans le domaine alimentaire notamment pour la fabrication des pâtes. Concernant le domaine de la plasturgie, les premiers brevets traitant de l'extrusion mono-vis remontent aux années 1870 et quelques années plus tard pour l'extrusion bi-vis. Le premier brevet pour un système de bi-vis corotative date quant à lui de 1901. [88]

Une extrudeuse bi-vis corotatives se compose d'un ensemble vis-fourreau ; deux vis parallèles plus ou moins interpénétrées tournent dans le même sens à l'intérieur d'un fourreau (avec accessoires de chauffe et de refroidissement) en forme de huit. La matière est ainsi convoyée vers l'avant de l'extrudeuse, où elle s'écoulera à travers un orifice nommé filière.

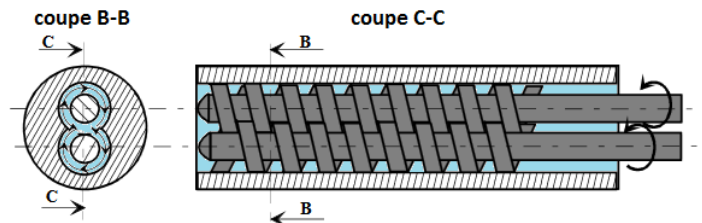


Figure 62 : Coupe d'une extrudeuse bi-vis corotatives interpénétrées [89].

Ce procédé a pour fonctions :

- d'assurer la fusion du polymère solide (granulé ou poudre)
- d'effectuer la mise en pression du système
- de mélanger

Le contrôle du procédé d'extrusion peut se faire grâce aux paramètres machine, qui sont des paramètres dépendant uniquement de l'extrudeuse et des réglages pouvant être fixés. Le débit d'alimentation en matière première (noté Q_0), la vitesse de rotation des vis (noté N) ainsi que la température consigne des différentes zones des fourreaux (noté T_n avec n la zone du fourreau), font partie de ces paramètres.

Dans une extrudeuse bi-vis, c'est la rotation des vis qui pousse le polymère vers la filière indépendamment des conditions de frottement sur la paroi du fourreau. Le débit en sortie de filière (noté Q_f) est donc indépendant de la vitesse de rotation des vis.

1.7.1.2 Le fourreau

De nos jours, les fourreaux sont construits de façon modulaire pour permettre une grande flexibilité d'utilisation. On retrouve des modules correspondants aux différentes fonctions (alimentation solide, alimentation liquide, dégazage...).

Les fourreaux qui constituent le corps de l'extrudeuse sont régulés en température. Il possède un système de chauffage et de refroidissement (circulation d'eau) qui est piloté à l'aide de thermocouples internes. On retrouve des fourreaux de forme cylindrique et d'autres de forme rectangulaire.

1.7.1.3 La filière

Une filière d'extrusion permet de contraindre un matériau compressé fondu à traverser une section de dimensions définies qui aura pour but de donner une forme au produit final. La filière se situe en fin d'extrudeuse et doit être conçue pour assurer une distribution des vitesses uniforme à des débits élevés. Elle doit également être uniforme en température. Il existe une grande variété de filières afin d'obtenir un large éventail de produits (joncs, tubes, films, feuilles, plaques, câbles...)

Filières joncs: Les filières joncs permettent de produire des granulés qui seront ensuite utilisés en extrusion mono-vis ou en injection.

Filières cylindriques : Les filières cylindriques sont notamment utilisées pour la fabrication de tubes, au gainage des câbles électriques et également à la production de films de faible épaisseur.

Filières plates : Les filières plates sont destinées à la fabrication de plaques et de feuilles de 0.2 à 25mm d'épaisseur.

Filières profilés : Les filières profilés sont réservées à la fabrication de pièces de formes complexes.

1.7.1.4 Les vis

La géométrie des vis est relativement complexe et se compose principalement de deux types d'éléments (des éléments à pas direct appelés filets ou inverse appelés contre-filets et des éléments malaxeurs).

Les malaxeurs possèdent la même section que les autres éléments et ont une épaisseur variable. Ils sont dépourvus d'hélicité. Sur l'arbre, chaque malaxeur est monté en décalé d'un certain angle par rapport aux autres malaxeurs. On parle de décalage direct (ou droit) lorsque les sommets créent un chenal comparable à celui d'un filet. Dans l'autre sens, on parle de décalage inverse (ou gauche). Les

éléments de malaxage sont des éléments restrictifs car ils s'opposent à l'écoulement « naturel » du polymère en direction de la filière. Lors de leur rotation, cela produit un mélange efficace. Il existe des malaxeurs monolobes, bilobes et trilobes.

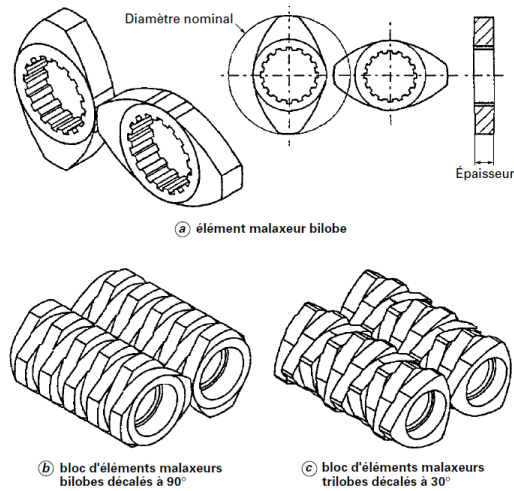


Tableau 10: éléments et blocs d'éléments malaxeurs [89]

Les filets assurent la fonction de convoyage et d'alimentation. Les contre-filets eux assurent un cisaillement et un mélange important. Dans le cas des filets, plus le pas est faible plus le remplissage de la vis en matière augmente.

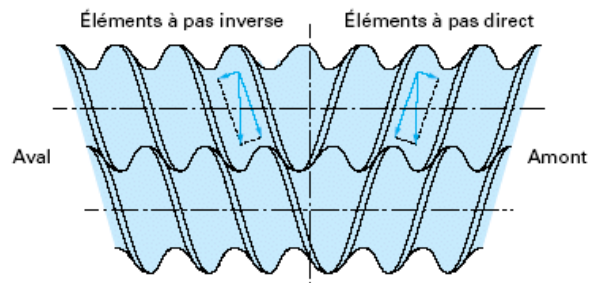


Figure 63 : Mécanisme d'écoulement dans les éléments à pas direct et à pas inverse [89]

Les vis que nous utilisons sont modulables. C'est-à-dire qu'elles sont constituées de plusieurs éléments d'une longueur donnée qui sont agencés suivant nos besoins sur un arbre cannelé pour obtenir le profil souhaité.



Figure 64 : Eléments pour extrudeuse bi-vis a) éléments hélicoïdaux b) éléments malaxeurs

Cela va permettre d'adapter le profil de vis selon les fonctions recherchées (alimentation, transport, compression-fusion ...).

	Alimentation	Convoyage	Mise en pression	Dégazage	Mélange	Cisaillement
Pas direct						
Pas inverse						
Malaxeurs						

Tableau 11 : Association éléments de vis / fonctions souhaitées.[89]

Dans la zone d'alimentation, des filets à grands pas seront choisis préférentiellement afin de limiter le remplissage et d'assurer le convoyage de la matière. Cela permet de limiter le refoulement en alimentation.

Dans la zone de compression-fusion, l'utilisation d'un pas plus faible va permettre d'avoir un maximum de remplissage et de favoriser le cisaillement et l'échange de chaleur avec le fourreau. La présence d'éléments restrictifs tel que les contre-filets et les malaxeurs entraînent également une augmentation de la pression et donc du remplissage de la vis, favorisant ainsi le processus fusion du polymère. Dans le cas de l'extrusion bi-vis, le processus de fusion intervient très rapidement et se produit sur de courtes distances. [89], [90]

Vient ensuite la zone d'écoulement, dans laquelle le polymère est totalement fondu. Cette zone se compose de zones totalement remplies, c'est-à-dire sous pression, et de zones partiellement remplies.

1.7.2 Le procédé

Afin d'effectuer la plastification interne de l'acétate de cellulose, des mécanismes chimiques seront également mis en jeu de façon à greffer un plastifiant sur les macromolécules d'acétate de cellulose. On nomme alors ce type d'extrusion « extrusion réactive », car des transformations chimiques sont générées volontairement. Dans ce cas-là l'extrudeuse devient un réacteur chimique continu utilisé comme procédé de modification du polymère.

De par son caractère modulable, l'extrudeuse bi-vis représente un excellent réacteur chimique continu. Il est à noter que ce procédé permet d'injecter des réactifs le long de l'extrudeuse et également d'extraire ceux n'ayant pas réagi par dégazage. De plus, il offre une grande capacité d'homogénéisation et de mélange ainsi qu'un transfert thermique efficace du fourreau vers le polymère. Cette souplesse d'utilisation explique l'intérêt grandissant pour cette technique qui allie la chimie au procédé d'extrusion.

Le tableau ci-dessous reprend les principaux avantages et inconvénients des extrudeuses bi-vis comparés aux réacteurs chimiques plus classiques.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Capacité de mélange et d'homogénéisation importante (même pour les viscosités importantes) - Transfert thermique fourreau/polymère et polymère/polymère efficace - Pas d'utilisation de solvant (avantage économique et écologique) - Nombreuses possibilités d'introduction des réactifs le long de l'extrudeuse - Vis modulaire, possibilité d'adapter le temps de séjour - Pressions élevées (de 1 à 200 bars) et hautes températures (jusqu'à ≈ 400°C) - Procédés continus - Possibilité d'extraction des produits de la réaction et des composants n'ayant pas réagi 	<ul style="list-style-type: none"> - Réactions secondaires parasites possibles avec l'utilisation de températures élevées - Diffusion des réactifs à l'état fondu inférieure à celle dans un solvant - Réactifs corrosifs interdits (ex : chlorure d'acyle) - Temps de séjour limité (nécessité d'avoir des cinétiques de réactions relativement rapides) - Limité au système dont la chaleur dégagée peut être maîtrisée

Tableau 12 : Avantages et inconvénients de l'extrusion réactive en bi-vis. [90], [91]

1.7.3 Les paramètres d'influence du greffage

Dans le cas de l'extrusion réactive des paramètres autres que la température et l'utilisation de catalyseurs influencent la réaction de greffage.

1.7.3.1 Le temps de séjour

La technique d'extrusion réactive donne accès à des temps de séjour relativement courts. L'utilisation de l'extrudeuse comme réacteur continu sera donc plus adaptée à des réactions possédant une cinétique rapide. Il est à noter cependant que ce procédé permet l'utilisation de températures et de concentrations bien supérieures à celles admises pour des réactions en solution. La vitesse de réaction pourrait donc être très fortement accélérée. [91]

Ajuster le profil de vis de manière à augmenter le temps de séjour semble favoriser les réactions de greffage. [92]

1.7.3.2 La vitesse de rotation des vis

La vitesse de rotation des vis a un impact sur le cisaillement et l'efficacité du mélange dans l'extrudeuse, au même titre que le profil de vis. Il influe également sur le temps de séjour, en effet augmenter la vitesse de rotation des vis va diminuer le taux de remplissage et donc le temps de séjour.

Pesneau I. et al. [93] ont étudié le greffage de méthacrylate de glycidyle sur du polyéthylène linéaire basse densité à l'état fondu dans une extrudeuse bi-vis en utilisant du peroxyde comme initiateur. Ils ont observé l'effet des paramètres machine tels que la vitesse de rotation des vis. Bien que la composition chimique du mélange s'est avérée être le paramètre principal pour contrôler l'efficacité

du greffage, ils ont constaté une augmentation de 5% lorsque la vitesse de rotation de la vis augmente 250 à 380 tr/min.

Ganzeveld K. J. et al. [94] ont également mis en évidence une augmentation du mélange dans l'extrudeuse avec l'augmentation de la vitesse des vis, ce qui, d'après les auteurs est crucial pour les réactions de greffage.

Augmenter la vitesse de rotation des vis diminue le temps de séjour mais augmente l'efficacité du mélange dans l'extrudeuse. Il convient donc de déterminer lequel de ses paramètres est le plus influant en fonction de la réaction mise en jeu.

1.7.3.3 Le débit

Dans une extrudeuse bi-vis, le débit d'alimentation a un impact sur le taux de remplissage de la vis. Autrement dit, une augmentation du débit va conduire à une augmentation du taux de remplissage. Cela va donc entraîner une augmentation de l'efficacité de mélange. Cependant, l'augmentation du débit va également entraîner une diminution des temps de séjour. [59]

Bray T. et al. [95] ont également étudié la maléation de polyéthylènes linéaires basse densité par extrusion réactive en vue de définir les conditions machine les plus favorables au greffage. Leur étude a permis de démontrer que lorsque le temps de réaction est un facteur limitant, l'augmentation du débit entraîne une diminution de l'efficacité de greffage. Dans le cas contraire, le débit ne serait pas susceptible de faire varier le greffage [93].

1.7.3.4 La pression

L'utilisation d'une pression plus élevée pendant l'extrusion peut conduire à une plus grande solubilité du monomère dans le polymère à greffer. Elle peut également réduire la dégradation par scission de chaînes. En effet, les processus de scission de chaînes présentent des volumes d'activation plus élevés que les processus qui impliquent la formation d'une liaison globale. ([96] p.85)

1.7.3.5 Le dégazage

La présence d'événements de dégazage permet l'élimination des monomères, des solvants et autres coagents n'ayant pas réagi en fin d'extrusion, mais également de décaler l'équilibre de la réaction dans le sens direct avec l'extraction sélective d'un des produits. Cela est habituellement réalisé sous vide et en phase fondue, dans des conditions telles que les divers résidus n'ayant pas réagi se trouvent sous forme gazeuse.

La théorie de *Flory-Huggins* [97] indique les zones de compatibilité ou d'incompatibilité des systèmes polymère-plastifiant tenant compte des facteurs extérieurs tels que, la température et la pression.

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_1^0}\right) = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12}\phi_2^2 \quad \text{Équation 8}$$

$$\chi_{12} = \frac{V_1 \times (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad \text{Équation 9}$$

Avec : P_1 pression de vapeur du soluté à l'équilibre (pression imposée)

P_1^0 pression de vapeur du soluté pur à la température imposée

ϕ_2 fraction de polymère

χ_{12} paramètre d'interaction de Flory-Huggins (affinité des composants)

V_1 volume molaire du soluté

δ_1 et δ_2 paramètre de solubilité, respectivement, du soluté et du polymère

Pour utiliser la théorie de Flory-Huggins, il est nécessaire de connaître les pressions de vapeur du soluté pur (plastifiant ou sous-produit à extraire) à la température imposée dans l'extrudeuse. La loi et les coefficients d'Antoine [98] permettent de les définir.

$$\log_{10} P^0 = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{Équation 10}$$

Avec : P^0 pression de vapeur du soluté pur à la température imposée (mmHg)

T la température (°C)

A, B et C les coefficients d'Antoine de la molécule

Ces équations pourront être utilisées afin de prévoir les conditions nécessaires à l'extraction d'un composé au cours du procédé d'extrusion.

Le greffage en extrusion réactive est influencé par de nombreux paramètres machine (temps de séjour, vitesse de vis, débit...) et à d'autres paramètres liés à la composition du mélange (cf. Modification chimique de l'acétate de cellulose). C'est une technique qui associe le procédé et la chimie. Cette méthode possède de nombreuses grandeurs adaptables, ce qui rend son étude délicate. Afin d'étudier sélectivement certains paramètres tel que la température ou l'effet du catalyseur certains auteurs suggèrent de transposer la chimie à des réactions en solutions plus simples en faisant intervenir des molécules modèles [86], [99].

1.8 Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de prendre connaissance de la structure de la cellulose, mettant en avant la présence de nombreux groupements hydroxyles et donc la nécessité d'utiliser des dérivés

cellulosiques tels que les esters de cellulose. L'acétate de cellulose a été plus particulièrement étudié. Les modifications chimiques réalisées industriellement pour y parvenir ont été détaillées dans le but de mieux comprendre la structure de ce polymère. La miscibilité et les propriétés thermiques ont également été abordées ainsi que la nécessité d'utiliser des plastifiants.

La littérature a mis en lumière la complexité structurale des mélanges acétate de cellulose / plastifiants. La plastification externe influence les propriétés thermiques et mécaniques du polymère. Une limite de miscibilité partielle dans les mélanges acétate de cellulose / plastifiants a également été démontrée par différents auteurs.

L'incorporation de plastifiant lors de la formulation de pièces à base d'acétate de cellulose va entraîner des phénomènes de migration, limitant notamment son utilisation pour l'emballage alimentaire et les produits cosmétiques. Afin de répondre à ce problème, la plastification interne de l'acétate de cellulose peut être réalisée par greffage.

Une revue de la littérature sur le greffage des polysaccharides et autres polymères portant des groupements hydroxyles a été réalisée. Cette étude bibliographique a clairement montré un manque de connaissances sur les réactions d'estérifications et de trans-estérifications pouvant être transposées à l'extrusion réactive, tandis que le cas particulier de ROP est largement abordé. En effet, vraiment peu d'études portent sur le greffage de plastifiants réactifs sur l'acétate de cellulose ou autres. Dans notre cas il est cependant nécessaire que le greffage soit réalisé à l'aide d'une molécule pouvant également jouer le rôle de plastifiant externe, permettant à la fois le procédé d'extrusion et le greffage.

Ce manuscrit va donc traiter dans un premier temps de la plastification externe de l'acétate de cellulose à l'aide de nouvelles molécules. La réactivité de ces molécules sur un alcool secondaire sera ensuite évaluée à l'aide de réactions modèles. Les effets de la température et des catalyseurs seront étudiés. Cela permettra dans une dernière étape, le développement d'un matériau à base d'acétate de cellulose par plastification réactive en extrusion.

CHAPITRE 2 – Matériels et méthodes

2.1	Matériaux	73
2.1.1	L'acétate de cellulose	73
2.1.2	Les différents plastifiants	73
2.1.3	Les catalyseurs.....	74
2.2	Méthodes de préparation des échantillons	75
2.2.1	Préparation des échantillons avec plastification externe	75
2.2.1.1	Evaporation de solvant.....	76
2.2.1.2	Extrusion.....	76
2.2.1.3	Mélangeur interne.....	77
2.2.1.4	Presse à injecter	77
2.2.2	Réactions modèles illustrant le greffage	78
2.2.3	Préparation des échantillons avec plastification interne	79
2.2.3.1	Voie solvant	79
2.2.3.2	Extrusion réactive	80
2.3	Méthodes d'analyses.....	80
2.3.1	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	80
2.3.1.1	Principe.....	80
2.3.1.2	Détermination du taux de plastifiant libre présent à l'intérieur d'un échantillon donné.	81
2.3.1.3	Détermination du rendement des réactions modèles.....	82
2.3.1.4	Détermination des différents degrés de substitution des échantillons d'acétate de cellulose modifiés.....	83
2.3.2	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	83
2.3.3	Analyse thermogravimétrique (ATG)	84
2.3.4	Diffusion de rayons X aux petits et grands angles (SAXS et WAXS)	84
2.3.5	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	86
2.3.6	Analyse mécanique dynamique (DMA).....	86
2.3.7	Rhéomètre capillaire	87

2.3.7.1	Principe.....	87
2.3.7.2	Equivalence temps-température.....	88
2.3.7.3	Energie d'activation.....	89
2.3.7.4	Loi de Carreau-Yasuda.....	90
2.3.8	Le microscope électronique à balayage (MEB).....	90
2.3.9	Essais de traction.....	91
2.3.10	Choc Charpy.....	92
2.4	Caractérisation de la matrice polymère.....	92
2.4.1	Détermination du degré de substitution.....	92
2.4.2	Propriétés thermomécaniques.....	93
2.4.3	Cristallinité.....	94

2.1 Matériaux

2.1.1 L'acétate de cellulose

L'acétate de cellulose utilisé est fourni par Solvay. D'après les données fournisseur, son titre acétylé est de 55.63% ce qui correspond à un DS de 2.46. Il se présente sous forme de poudre.

2.1.2 Les différents plastifiants

Cinq plastifiants ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. Deux plastifiants couramment utilisés pour réaliser la plastification externe de l'acétate de cellulose et trois plastifiants « test » qui seront comparés aux deux précédents.

L'étude de la plastification externe de l'acétate de cellulose par la triacétine (TA) et le phtalate de diéthyle (DEP) servira de référence aux travaux qui vont suivre.

La triacétine a été produite par Lanxess et le DEP par Proviron. Les deux possèdent une pureté $\geq 99.5\%$.

L'étude s'est ensuite portée sur deux lactates, le L lactate d'éthyle (ELL, pureté $\geq 98\%$) et le lactate de butyle (BL, pureté $\geq 97\%$), ainsi que sur l'acide octanoïque (AO, pureté $\geq 98\%$). Les trois ont été commandés chez sigma Aldrich en grade alimentaire.

Le lactate d'éthyle et l'acide octanoïque utilisés dans ces travaux sont d'origine bio-sourcé. Le lactate d'éthyle provient de la réaction entre l'acide lactique et l'éthanol tandis que l'acide octanoïque est un acide gras présent principalement dans les huiles alimentaires (notamment coco et colza) et le lait de différentes espèces. Il est également possible de trouver du lactate de butyle d'origine naturelle.

Choisir une molécule solvant de l'acétate de cellulose, permettra lors du greffage en extrusion réactive de s'affranchir de l'utilisation de plastifiant transitoire. Pour cela, les trois paramètres de Hansen ont été étudiés. Ils peuvent être traités en coordonnées pour un point en trois dimensions, également appelé espace de Hansen. On peut donc calculer la position dans l'espace de Hansen de n'importe quel solvant dont on connaît les paramètres. Il est ensuite possible de classer les solvants par ordre de distance au soluté (l'acétate de cellulose dans notre cas). Les plus proches, sont ceux qui thermodynamiquement ont le plus de chance de donner une solution stable.[100], [101]

Cette distance, nommée Ra, se calcule comme suit [101] :

$$Ra^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \quad \text{Équation 11}$$

Avec δ_{d1} et δ_{d2} respectivement les paramètres de solubilité des forces de dispersion des composés 1 et 2. δ_{p1} et δ_{p2} les paramètres de solubilité des forces polaires et δ_{h1} et δ_{h2} les paramètres de solubilité des forces hydrogènes. Ra évoque la distance dans l'espace de Hansen entre les deux composés.

Cette distance a été calculée et représentée pour les trois systèmes « test » acétate de cellulose/lactate d'éthyle, acétate de cellulose/lactate de butyle et acétate de cellulose/acide octanoïque, et également pour les mélanges couramment rencontrés.

	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	Ra
Acétate de cellulose 2,5	18,44	5,91	13,12	23,39	∞
Triacétine	16,21	7,81	10,57	20,87	5,5
Phtalate de diéthyle	17,29	4,97	8,40	19,85	5,3
Lactate d'éthyle	15,67	5,54	15,37	22,64	6,0
Lactate de butyle	13,86	4,71	13,48	19,90	9,2
Acide octanoïque	16,22	2,65	7,94	18,25	7,6

Tableau 13 : Paramètres de solubilité et distance dans l'espace de Hansen des plastifiants testés.

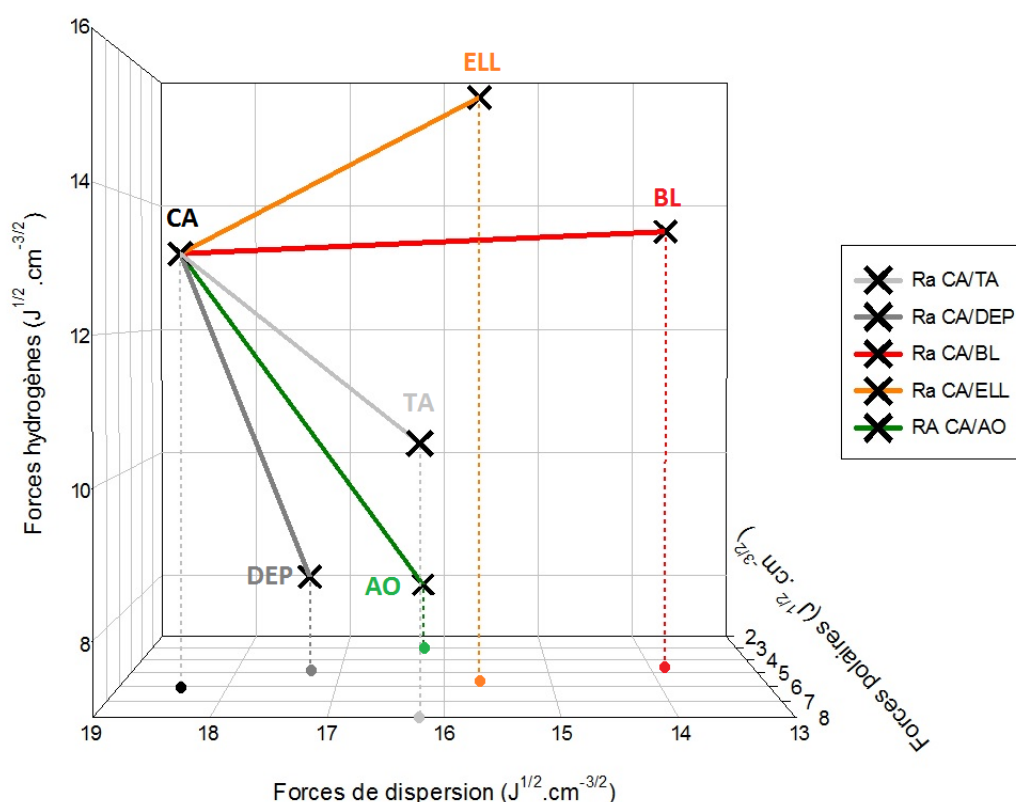


Figure 65 : Distance dans l'espace de Hansen des plastifiants à l'acétate de cellulose DS 2.5.

2.1.3 Les catalyseurs

Au cours de ces travaux nous utiliserons 3 catalyseurs pour les réactions de trans-estérification en présence de lactates : un catalyseur composé de métal de transition, le titane ainsi qu'un catalyseur basique organique et une base forte phosphasène.

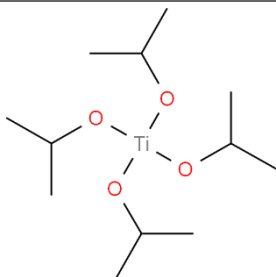
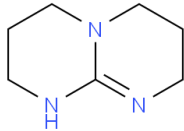
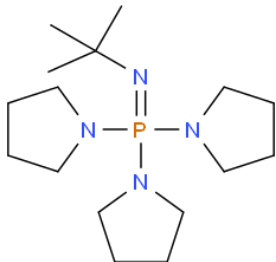
Nom UIPAC	Abrev.	Molécules	Pka (MeCN)
Tétra(2-propanolate) de titane(4+)	TTIP		
1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine	TBD		26,03
1-[N-(2-Méthyl-2-propanyl)-P,P-di(1-pyrrolidiny)]phosphorimidoyl]pyrrolidine	BTPP		28,42

Tableau 14 : Catalyseurs utilisés pour les réactions de trans-estérification.

Pour les réactions d'estérification en présence d'acide octanoïque nous utiliserons comme catalyseur acide : l'acide chlorhydrique à 38% de pureté.

Tous les catalyseurs ont été commandés chez Sigma-aldrich.

2.2 Méthodes de préparation des échantillons

Avant toutes manipulations, l'acétate de cellulose pur est séché 72h sous vide à 70°C.

2.2.1 Préparation des échantillons avec plastification externe

Les échantillons d'acétate de cellulose plastifiés externe sont produits par trois méthodes : évaporation de solvant (de 0 à 70 %wt de plastifiant) ou extrusion bi-vis et mélangeur interne (de 15 à 40 %wt de plastifiant).

Les essais d'extrusion présentés dans ce rapport ont été réalisés sur une extrudeuse Clextral BC 21. Cette extrudeuse comporte un fourreau de 900 mm de longueur (L), son diamètre interne (D) est de 25 mm, son rapport L/D est donc de 36. L'entraxe est de 21 mm. Le fourreau se compose de neuf modules de 100 mm chacun, pouvant être chauffés indépendamment.

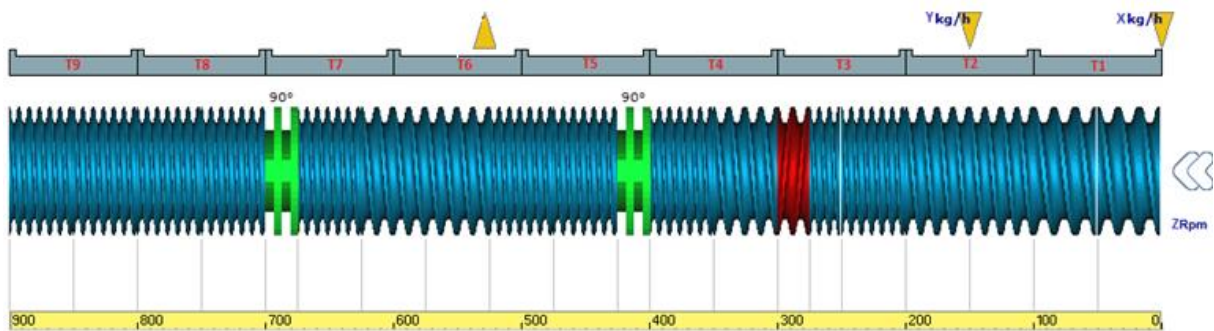


Figure 66 : Profil de vis utilisé

Le profil de vis utilisé se compose d'une zone d'alimentation avec des filets de 33mm assurant le transport (zone 1). La matière est ensuite compressée grâce à l'utilisation d'éléments à pas direct de 25mm puis de 16mm, et un pas inverse de 25mm est ajouté pour favoriser la fusion (zones 2 et 3). Interviennent ensuite par alternance de zones partiellement remplies et de zones sous pression suivies de blocs de 4 malaxeurs bilobes avec un décalage direct de 90° (zone 4 à 7) dans le but de favoriser le mélange et le cisaillement. La zone 6 pouvant être utilisée pour dégazer la matière, elle se compose de filets de 25mm afin de limiter le remplissage. Les deux dernières zones se composent d'éléments à pas direct de 16mm.

L'extrudeuse est équipée d'une filière jonc.

2.2.1.1 Evaporation de solvant

Un mélange d'acétate de cellulose et de plastifiant est dissout à 10%wt dans 25mL d'acétone. La fraction de plastifiant dans l'acétate de cellulose variant de 0 à 70%wt suivant les proportions désirées. Les solutions ainsi obtenues sont placées 48h sous agitation à température ambiante puis coulées dans une cloche d'évaporation et laissées 120h. L'évaporation est ainsi lente et contrôlée.

La cloche d'évaporation se compose d'un moule en PTFE surmonté d'une cloche en verre perforé. Des travaux précédents ont permis d'optimiser la taille du trou par rapport à la taille du moule afin d'obtenir des mélanges homogènes. [24]

2.2.1.2 Extrusion

Des échantillons d'acétate de cellulose contenant entre 15 et 40%wt de plastifiants externes sont également réalisés par extrusion bi-vis. La poudre d'acétate de cellulose séchée est introduite à l'aide d'un doseur pondéral en zone 1 et est convoyé (filet à pas élevé et faible température) jusqu'en zone 2, là le plastifiant liquide est inséré dans les proportions souhaitées à l'aide d'une pompe à piston. De la zone 3 à la zone 9 nous retrouvons des filets à faible pas et des éléments restrictifs. La température y est plus élevée. Cela permet de favoriser le remplissage, le cisaillement et les échanges thermiques.

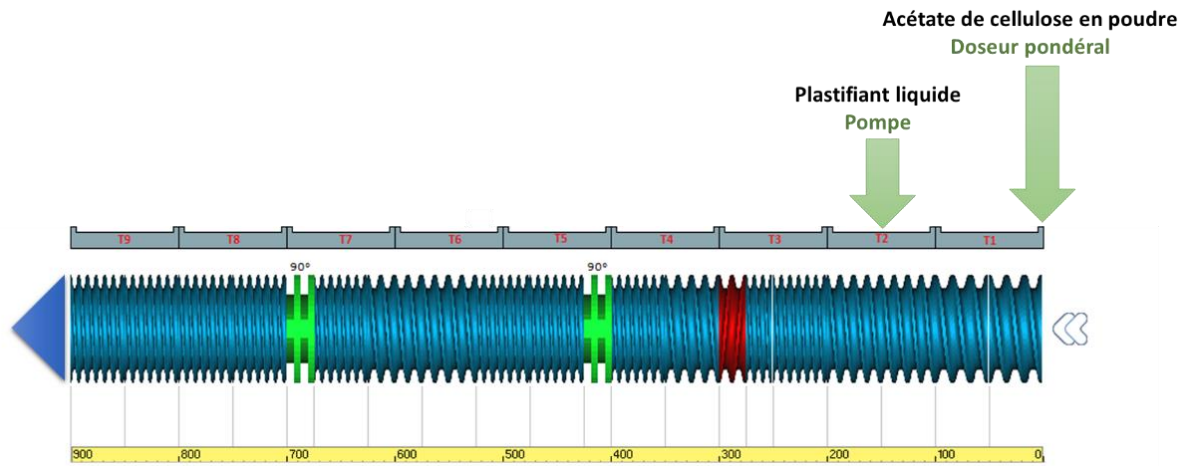


Figure 67: Configuration et profil de vis utilisé pour la plastification externe

L'extrudeuse est équipée d'une filière jonc. L'extrudât est tiré à travers un bac à eau pour le refroidir puis est guidé jusqu'au granulateur.

La vitesse de vis est fixée à 100rpm et le débit à environ 2.5 Kg.h⁻¹ indépendamment du plastifiant utilisé.

2.2.1.3 Mélangeur interne

Des échantillons ont également été réalisés à l'aide d'un mélangeur interne sur la même plage de taux de plastifiants car il permet de faire des mélanges de plus petite quantité.

Un mélangeur interne est constitué d'une chambre de mélange régulée en température dans laquelle tournent deux rotors contrarotatifs. Cette chambre est fermée et sa partie supérieure est surmontée d'un piston qui viendra comprimer la matière solide (granulés ou poudre) après introduction afin de réaliser le mélange.

Le mélangeur interne utilisé dans ces travaux est le Rhéomix OS de Haake. Sa capacité de mélange est d'environ 50 cm³. La chambre est chauffée électriquement et des thermocouples sont disposés de manière à connaître sa température.

Des pré-mélanges plastifiant / poudre d'acétate de cellulose de 50g dans les proportions désirées sont réalisés dans un premier temps. Ils sont ensuite introduits dans la chambre du Rhéomix OS déjà en température et mélangés 10min à 50rpm.

2.2.1.4 Presse à injecter

Au cours de ces travaux, les propriétés mécaniques des mélanges réalisés avec les différents plastifiants seront étudiées. Pour ce faire il sera donc nécessaire de réaliser des éprouvettes destinées aux analyses de traction ou au choc Charpy. Ces dernières seront injectées à l'aide de la Babyplast.

Cette mini presse à injecter possède une force de fermeture de 6 tonnes. Elle est totalement hydraulique avec une pression maximale de 130 Bars. Les moules sont interchangeables.

L'unité de plastification – injection se compose de deux pistons. Le premier piston transfère la matière dans la chambre de plastification, où se trouve 13 billes dont la fonction est de créer un mélange distributif et dispersif type mélangeur statique, puis dans la chambre d'injection. Le second piston permet d'injecter la matière dans le moule. La partie moule se compose d'une partie fixe et d'une partie mobile.

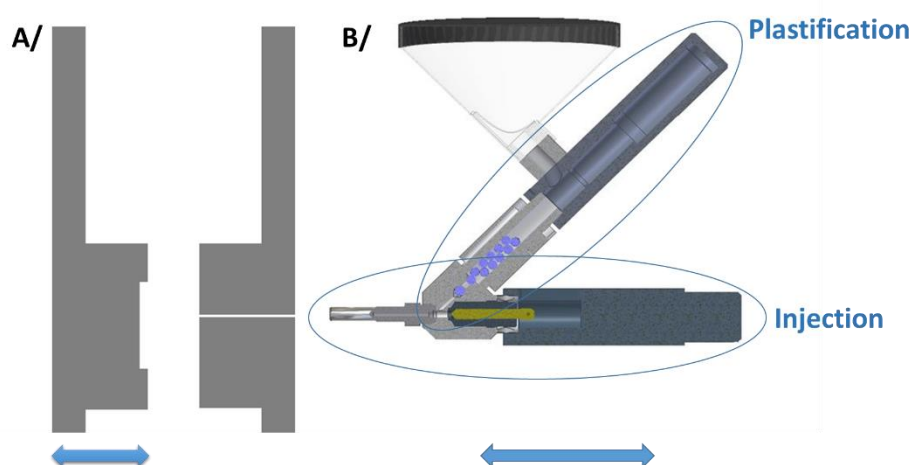


Figure 68 : Représentation schématique de la Babyplast A/ partie moule et B/unité de plastification - injection.

2.2.2 Réactions modèles illustrant le greffage

Après avoir analysé l'effet plastifiant externe de nos molécules sur l'acétate de cellulose, nous nous proposons de simuler leurs réactivités sur les fonctions hydroxyles et acétyles de notre polymère. Pour cela deux synthons sont utilisés : le cyclohexanol et l'acétate de cyclohexyle.

Le cyclohexanol de formule brute $C_6H_{12}O$ est un composé organique alcoolique. D'une façon générale il présente les réactions caractéristiques des alcools secondaires (deux alcools secondaires par AGU de cellulose). Il réagit notamment avec les acides organiques pour donner des esters. C'est un produit relativement stable avec une température d'ébullition de $160^{\circ}C$.

L'acétate de cyclohexyle est un ester monocyclique de formule brute $C_8H_{14}O_2$. Il montre les mêmes réactions distinctives qu'une grande majorité des fonctions acétyles. Il possède une température d'ébullition de $172^{\circ}C$.

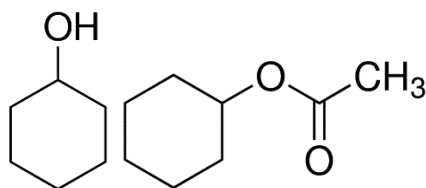


Figure 69 : Respectivement, molécules de cyclohexanol et d'acétate de cyclohexyle

Les réactions sont réalisées à l'aide d'un montage à reflux composé d'un ballon bicol de 25mL surmonté d'un vigreux. Le tout est chauffé à l'aide d'une plaque chauffante et d'un bain d'huile. La température de la solution est contrôlée à l'aide d'une sonde.

La composition des mélanges est la suivante :

- 10g de plastifiant
- 1 équivalent en plastifiant de synthon
- 0.01 équivalent de catalyseur (si cela est indiqué)

Le synthon est introduit dans le ballon et une fois la température stabilisée, le catalyseur et le plastifiant sont ajoutés. Des prélèvements à intervalles de temps réguliers sont effectués. Chaque échantillon est immédiatement immergé dans de l'azote liquide pour stopper la réaction puis conservé au congélateur.

2.2.3 Préparation des échantillons avec plastification interne

2.2.3.1 Voie solvant

Après avoir étudié les possibilités de réactions de nos plastifiants sur les différentes fonctions présentes sur l'acétate de cellulose à l'aide de réactions modèles, le greffage est réalisé en voie solvant à l'aide d'un montage à reflux.

Une première étape consiste à dissoudre 5mmol d'unités anhydroglucose d'acétate de cellulose, soit 1.324g, dans 40g de 1,4-dioxane pendant 20h à température ambiante sous agitation.

Le mélange est ensuite inséré dans un ballon bicol, et 2 équivalents CA soit 10mmol de plastifiants ainsi que 0.2 équivalent CA soit 1mmol de catalyseur sont ajoutés. Le ballon est placé dans un bain d'huile déposé sur une plaque d'agitation chauffante et le réfrigérant est installé.

Le milieu réactionnel est porté à 110°C, la température est contrôlée et régulée à l'aide d'une sonde.

Après 20h de réaction, le mélange est refroidi à température ambiante et purifié suivant les étapes indiquées en annexe 3.

Dans le cas d'une réaction de greffage sur l'acétate de cellulose avec des anhydrides mixtes, l'anhydride acétique est mélangé avec 2 équivalents d'acide octanoïque, 1h sous agitation à 80°C en présence de 0.1 équivalent AO de H₂SO₄. Comme précédemment, 2 équivalents CA soit 10mmol de ce

mélange sont ajoutés dans le ballon. La solution est portée à 80°C pendant 1h avant d'être refroidie et purifiée.

2.2.3.2 Extrusion réactive

L'extrudeuse est utilisée dans la même configuration que lors de la production des échantillons d'acétate de cellulose plastifiés externe. Le rapport plastifiant / groupes hydroxyles de l'unité AGU est fixé à 2. La vitesse de vis est fixée à 100Rpm et le débit à environ 2 Kg.h⁻¹.

Les échantillons sont produits à différentes températures suivant les procédés suivants :

Extrusion simple : l'acétate de cellulose est alimenté par le doseur pondéral en zone 1 et le plastifiant en zone 2 avec la pompe à piston.

Extrusion avec catalyseur : l'acétate de cellulose est alimenté par le doseur pondéral en zone 1, un pré-mélange plastifiant/catalyseur est lui injecté en zone 2 avec la pompe à piston.

Extrusion avec pré-plastification : une première extrusion simple est réalisée à basse température afin de limiter le greffage et la dégradation des chaînes. Les granulés d'acétate de cellulose plastifié sont ensuite insérés en zone 1 avec le doseur pondéral et un mélange très concentré de catalyseur dans du plastifiant est inséré en zone 2 à la pompe à piston.

Extrusion avec pré-imprégnation : cette technique est utilisée pour le greffage du lactate de butyle en présence de TBD. Le catalyseur est dissout dans du cyclohexane à 50°C et déposé sur de la poudre d'acétate de cellulose. Le tout est fortement agité puis laissé sous hotte 24h. Pour finir l'évaporation du solvant, la poudre est placée 12h à l'étuve sous vide à 60°C. Pour l'extrusion, l'acétate de cellulose pré-imprégné TBD est inséré par le doseur pondéral en zone 1 et le lactate de butyle en zone 2 avec la pompe à piston.

Afin d'analyser uniquement le degré de greffage et son effet, les échantillons sont purifiés (cf. annexe 3). Autrement dit, le polymère est lavé afin d'extraire toutes traces de plastifiant libre.

2.3 Méthodes d'analyses

2.3.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

2.3.1.1 Principe

La RMN est une méthode très utilisée pour déterminer la structure des molécules organiques et de certaines molécules inorganiques. Cette méthode de spectroscopie exploite les propriétés

magnétiques de certains noyaux atomiques et est basée sur le phénomène dit de « résonance magnétique nucléaire ».

Les analyses RMN ont été effectuées sur Axel 'One Campus (Lyon). Les spectres sont réalisés sur un spectromètre Bruker Avance III de 400MHz, équipé d'une sonde multi nucléaire à large bande de 5mm (BBFO+).

2.3.1.2 Détermination du taux de plastifiant libre présent à l'intérieur d'un échantillon donné.

L'acétone-d₆ est utilisé comme solvant et le pyrrole comme étalon interne. Les échantillons sont laissés 24h sous agitation avant analyse.

Pour 1ml de solvant, entre 60 et 80mg d'échantillons et 1/3 de la masse de l'échantillon en pyrrole sont ajoutés. Les masses exactes sont relevées.

Les formules pour obtenir le taux de plastifiant libre d'un échantillon sont la suivante :

$$m_{plast} = \frac{A_{plast} \times M_{plast}}{N_{plast}} \times \frac{m_{pyr} \times N_{pyr}}{M_{pyr} \times A_{pyr}} \quad \%_{plast} = \frac{m_{plast} \times 100}{m_{échantillon}} \quad \text{Équation 12}$$

Avec :

- $m_{échantillon}$ la masse de l'échantillon
- m_{plast} et m_{pyr} respectivement les masses de plastifiant et de pyrrole dans l'échantillon
- A_{plast} et A_{pyr} respectivement les aires des pics du plastifiant et du pyrrole
- N_{plast} et N_{pyr} respectivement le nombre de protons du pic observé pour le plastifiant et le pyrrole

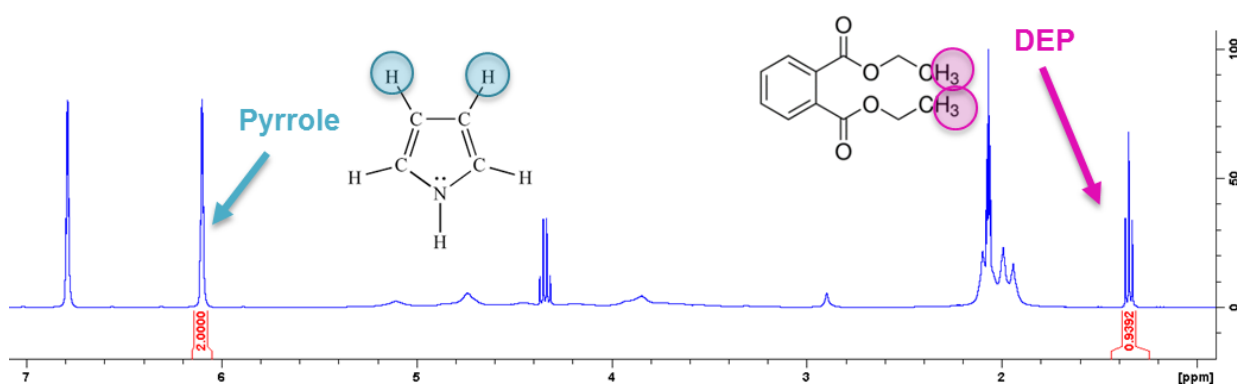


Figure 70 : Spectre RMN pour détermination du taux de DEP libre d'un échantillon

L'exemple ci-dessus présente un échantillon d'acétate de cellulose plastifié avec du DEP.

La solution RMN a été préparée avec 78.8mg d'échantillon et 22.5mg de pyrrole. Les aires des pics du DEP et du pyrrole sont respectivement de 0.9392 et 2. Le pic intégré du pyrrole représente 2 protons et celui du DEP 6 protons. On obtient ainsi une masse de plastifiant de 11.9mg soit un taux 15.13wt% de DEP dans l'échantillon.

2.3.1.3 Détermination du rendement des réactions modèles.

Le Chloroforme deutéré est utilisé comme solvant. Environ 40 µL de réaction modèle sont prélevés à la micropipette et ajoutés à 1mL de solvant. Les échantillons sont agités 30min avant analyse.

Le suivi cinétique sera réalisé grâce au suivi du proton le plus déblindé du cycle (déplacement chimique grand).

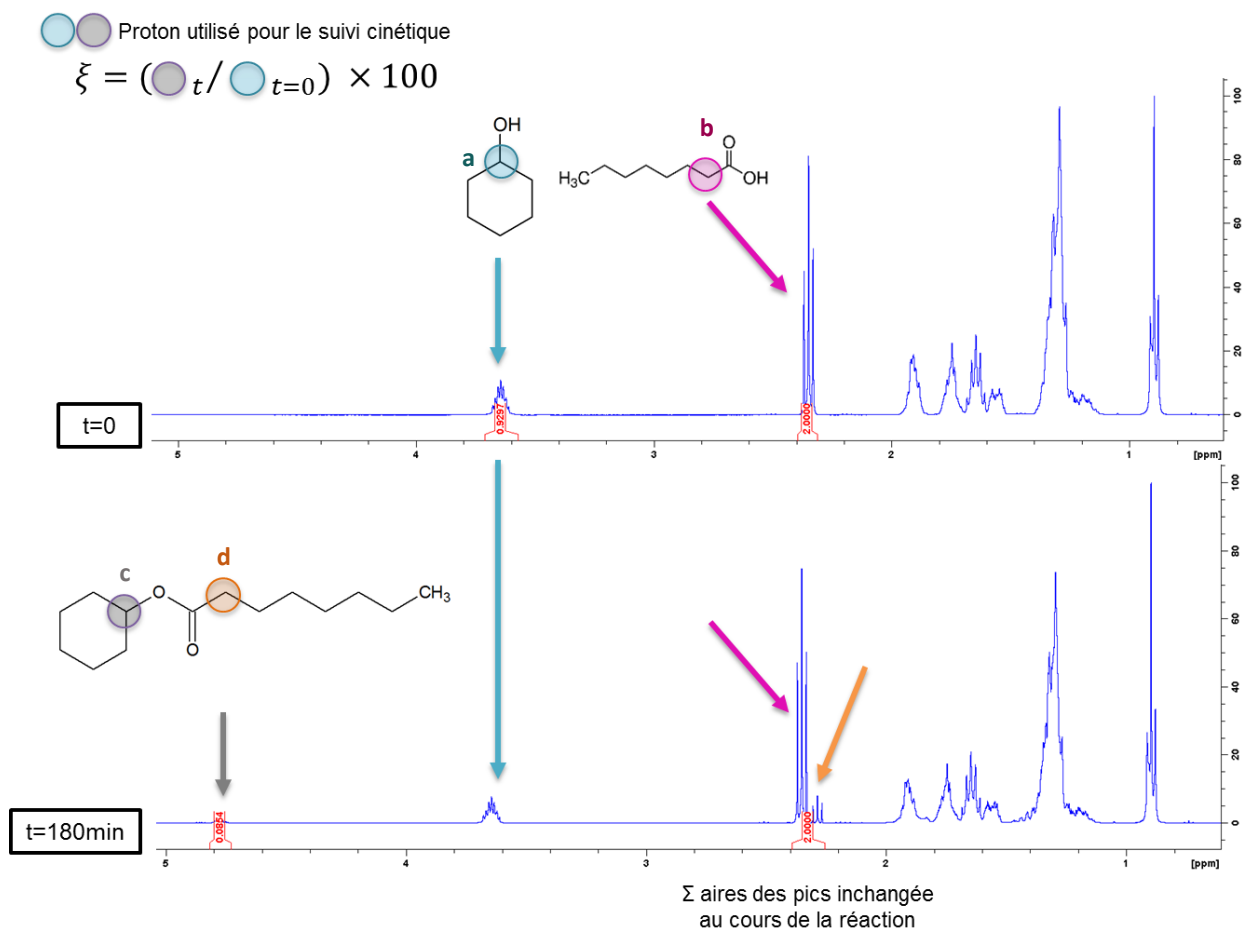


Figure 71 : Spectres RMN type du suivi cinétique des réactions modèles

Dans un premier temps il est nécessaire de trouver une zone référence sur le spectre dont l'aire ne variera pas au cours de la réaction. Comme on peut le voir sur la figure ci-dessous, dans le cas de la réaction du cyclohexanol avec l'acide octanoïque, en intégrant de 2.2 à 2.4 ppm la somme des aires des 2 pics (b et d) représente 2 protons de la chaîne carbonée de l'acide ou du greffon. Leurs proportions varieront au cours de la réaction mais l'aire totale restera inchangée. Dans le cas des réactions avec les lactates, il faut intégrer de 1 à 2.2ppm.

La quantité initiale de réactif est observée grâce au proton « a » du cyclohexanol à 3.6ppm avant que la réaction ait lieu (t=0). Tandis que sa quantité dans l'état d'avancement considéré est relevée à l'aide du proton « c » du cycle greffé à 4.8ppm.

2.3.1.4 Détermination des différents degrés de substitution des échantillons d'acétate de cellulose modifiés.

Le Chloroforme ou le diméthylsulfoxyde deutéré sont utilisés comme solvant. Les échantillons sont laissés 24h sous agitation avant analyse.

Pour 1ml de solvant, entre 50 et 100mg d'échantillons sont ajoutés.

Afin de définir les différents degrés de substitution, l'intégrale du squelette anhydroglucose est fixée à 7 car elle contient 7 protons. Les fonctions acétyles sont visibles entre 1.9 et 2.2ppm, sur le spectre ci-dessous leur intégrale est de 8.63 pour 3 protons soit un $DS_{\text{acétyle}}$ de 2.88. Les fonctions octanoyles sont visibles de 0.8 à 2.4ppm. Les intégrales des 11 protons « c + d » valent ici 1.28 (0.93+0.35) ce qui correspond à un $DS_{\text{octanoyle}}$ de 0.12. (Analyse d'après *Hu H. et al. [70]*)

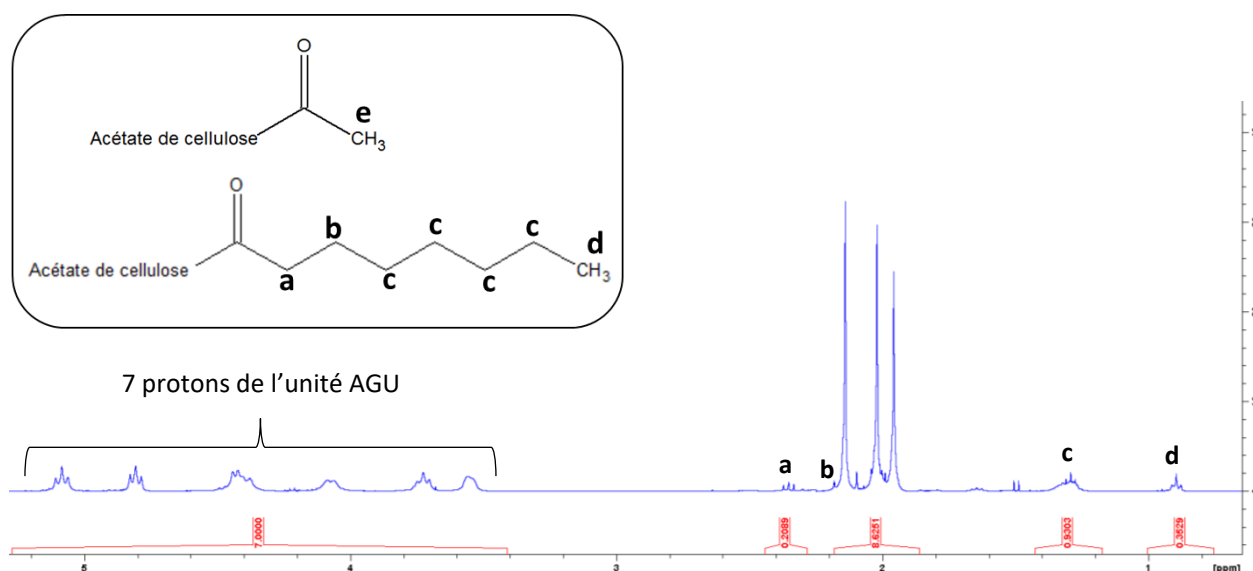


Figure 72 : Spectre RMN de détermination du DS en fonctions acétyles et en greffage (ici fonctions octanoyles)

2.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique dans laquelle la différence entre la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un échantillon et celle nécessaire pour augmenter la température de la référence est enregistrée.

Les mesures de DSC ont été réalisées sous atmosphère inerte (azote) en utilisant un calorimètre à balayage différentiel Q10 de TA Instruments équipé d'un groupe frigorifique.

La masse des échantillons à analyser est comprise entre 5 et 10 mg. Le matériau est scellé dans une capsule en aluminium préalablement percée.

Cette technique permet de déterminer la température de transition vitreuse ainsi que la température et l'enthalpie de fusion (uniquement détectable pour les semi-cristallins).

On réalise un cycle thermique à trois étapes : une première chauffe pour effacer l'histoire thermique du polymère, un refroidissement où le polymère cristallise si cela est possible et une seconde chauffe afin de relever les températures de transition, de fusion et l'enthalpie.

Pour réaliser les mesures de températures de transition, une rampe à 10°C/min a été utilisée. Pour les températures et enthalpies de fusion, la rampe a été fixée à 30°C/min.

2.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique permet de suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température. La mesure est réalisée sur l'analyseur thermogravimétrique / calorimètre différentiel TGA / DSC 1 de Mettler Toledo à pression atmosphérique sous atmosphère d'azote avec une rampe de température de 30 à 550°C à une vitesse de 10°C/min, sous un flux d'azote de 50mL/min.

Entre 5 et 10mg d'échantillon sont disposés directement en bout de balance, le système de chauffage vient ensuite confiner le tout.

Les températures relevées sont $T_{d_{5\%}}$ qui correspond à 5% de perte de masse sur l'analyse thermogravimétrique (TG) et également $T_{d_{max}}$ qui correspond au maximum de la dérivée première (DTG).

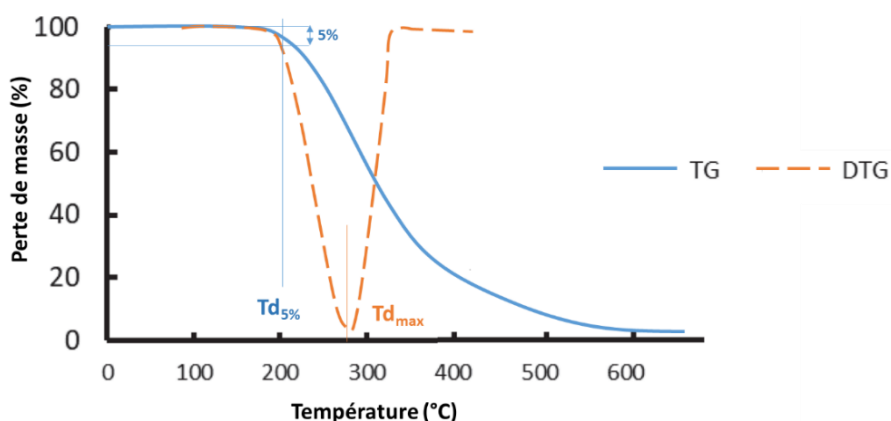


Figure 73 : Représentation de $T_{d_{5\%}}$ et $T_{d_{max}}$ sur un thermogramme.

2.3.4 Diffusion de rayons X aux petits et grands angles (SAXS et WAXS)

La SAXS et la WAXS sont des techniques expérimentales qui permettent d'étudier les propriétés structurales des matériaux. Lorsque des photons traversent un échantillon, ils sont diffusés. L'étude de cette diffusion donne accès à des informations sur la fluctuation des densités électroniques dans la matière qui est hétérogène.

La principale différence entre la diffusion de rayons X à grand angle (WAXS) et la diffusion de rayons X à petit angle (SAXS) est la distance entre l'échantillon et le détecteur. Cette dernière est plus courte dans le cas d'analyses WAXS, ce qui permet d'observer des maxima de diffraction à des angles plus grands. Il est possible de réaliser WAXS et SAXS en une seule fois.

La WAXS, diffusion de rayons X aux grands angles, donne accès à des informations concernant la cristallinité. La SAXS, diffusion de rayons X aux petits angles, donne quant à elle accès à des informations sur des hétérogénéités à plus grande échelle (tailles des lamelles cristallines, présence de séparation de phases et tailles caractéristiques des phases).

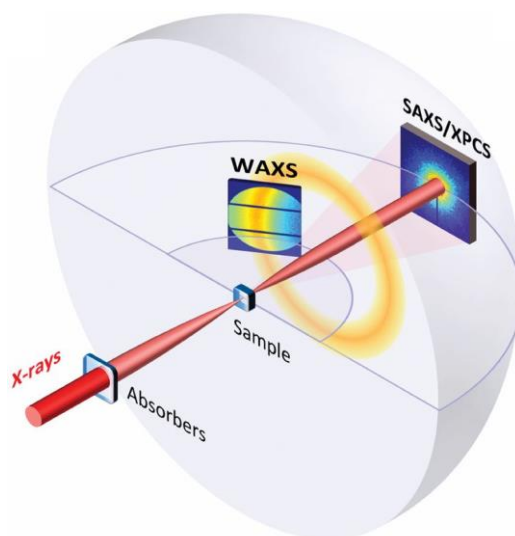


Figure 74 : Montage de diffusion expérimentale utilisant deux détecteurs WAXS et SAXS. [102]

Les analyses SAXS et WAXS ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) sur la ligne BM2-D2AM. L'énergie des photons incidents était fixée à 18 keV. Des échantillons d'une épaisseur comprise entre 800 et 1000 μm ont été directement placés dans le trajet du faisceau. Les signaux SAXS et WAXS ont été détectés simultanément à l'aide de deux détecteurs à l'état solide 2D XPad. Pour les acquisitions SAXS, la distance échantillon / détecteur a été fixée à environ 1,15 m et un coupe-faisceau d'un diamètre de 2 mm a été utilisé. Pour les acquisitions WAXS, la distance échantillon / détecteur a été fixée à 10 cm. L'étalonnage des vecteurs de diffusion q ($q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$; 2θ : angle de diffusion) a été réalisé à l'aide de poudre de bécérite d'argent pour le SAXS et de poudre d'oxyde de chrome (III) (Cr_2O_3) pour le WAXS. Les traitements de données d'image ont pris en compte la réponse des détecteurs en champ plat. L'intensité a été normalisée par le flux incident, et l'épaisseur de l'échantillon. Afin d'obtenir des intensités absolues, la calibration de l'intensité a été réalisée avec un étalon de carbone vitreux. La contribution de la diffusion de l'air a été soustraite de l'intensité de diffusion des échantillons. Les profils de diffusion de l'intensité I en fonction du vecteur de diffusion q ont été obtenus en effectuant une moyenne azimutale des images corrigées.

2.3.5 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique est une méthode de chromatographie en phase liquide. Elle permet de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique.

Cette technique fait intervenir une phase mobile, représentée par le solvant, qui entraîne l'ensemble des molécules dans une colonne constituant la phase stationnaire. Cette dernière est composée de gels poreux. Les plus petites molécules peuvent passer à travers les pores de la phase stationnaire ce qui rallonge leur temps d'élution, car une fois dans le gel leur vitesse est plus faible. Tandis que les plus grosses, dont le diamètre est supérieur à celui des pores, en sont exclues. Il est possible de trouver plusieurs détecteurs en fin de colonne afin de caractériser les molécules.

Dans ce travail de thèse, un appareil SEC équipé d'un auto sampler waters 717, d'un détecteur d'indice de réfraction Waters 2414, d'un détecteur viscosimètre Wyatt ViscoStar et d'un détecteur de diffusion de lumière miniDawnTreos a été utilisé. Il se compose d'une pré-colonne et de 3 colonnes (Shodex KF 801, KF 802 et KF 804). Pour réaliser les mesures 100 μ L de solution, à 0.5%wt d'échantillon dans du THF, sont injectés à une vitesse de 1mL/min.

Les trois détecteurs présents en fin de colonne permettent de:

- **Réfractomètre** : mesure l'indice de diffraction qui dépend de la concentration de l'espèce.
- **Viscosimètre** : la mesure de la viscosité spécifique renseigne sur le volume de la molécule.
- **Détecteur par diffusion de la lumière** : l'intensité de diffusion de la lumière dépend de la taille des molécules, plus une molécule est grosse, plus la diffusion sera importante. Il donne donc une indication de masse molaire.

2.3.6 Analyse mécanique dynamique (DMA)

La DMA détermine les changements dans les propriétés de l'échantillon provenant des changements de cinq variables qui sont la température, le temps, la fréquence, la force et la contrainte. Elle permet donc de relever les températures de transition ayant un effet sur les propriétés mécaniques de composés solides comme par exemple la température de transition vitreuse . Pour cela elle applique une déformation sinusoïdale à un échantillon possédant une géométrie connue. Sous l'action de la contrainte l'échantillon se déforme. Le déphasage entre les signaux d'entrée (contrainte) et les signaux de sortie (déformation) est donné par l'angle de déphasage δ (figure ci-dessous).

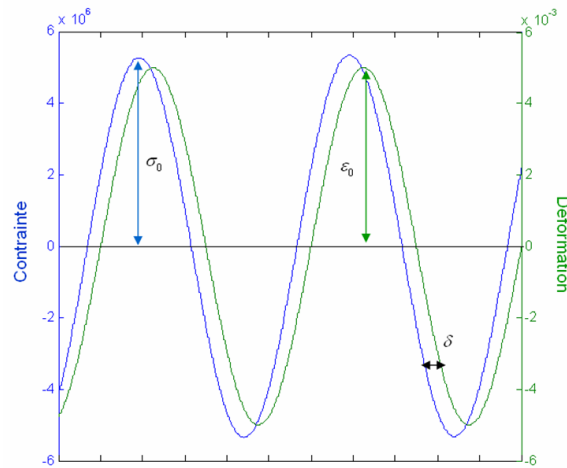


Figure 75 : Réponse typique du déphasage contrainte/déformation.

La DMA mesure la rigidité et l’amortissement de l’échantillon, ce qui permet de déterminer le module (module de conservation (E') et module de perte (E'')) [103] et donc l’angle de perte ($\tan \delta$).

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \times \cos \delta \qquad E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \times \sin \delta \qquad \text{Équation 13}$$

Le module de conservation est associé à un stockage d’énergie tandis que le module de perte correspond à une dissipation d’énergie. Le rapport entre le E'' et E' définit l’angle de perte $\tan \delta$ [103]. Il correspond au déphasage entre la contrainte et la déformation et représente la quantité d’énergie dissipée en chaleur par le polymère.

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \qquad \text{Équation 14}$$

Une DMA permet également de détecter des transitions secondaires, comme les transitions bêta, gamma et delta, avec cependant, beaucoup moins d’intensité.

Pour effectuer les mesures de DMA nous avons utilisé la Q800 de TA Instrument. Différents modules d’analyses ont été utilisés en fonction des échantillons. Ils sont repris en annexes 4. Avant chaque analyse, les échantillons sont préalablement conditionnés à 30% d’humidité relative. Les courbes sont enregistrées à des fréquences de 1Hz pendant le chauffage de -100 à 200°C à une vitesse de balayage de 2 ° C / min.

2.3.7 Rhéomètre capillaire

2.3.7.1 Principe

Le rhéomètre capillaire permet de mesurer de la viscosité en cisaillement aux grandes déformations de polymères fondus. Ce sont des systèmes piston-filière.

Dans un premier temps, un échantillon thermoplastique, sous forme de poudre ou granulés, est fondu par chauffage et est forcé de s'écouler dans le réservoir puis à travers une filière capillaire. Pour un taux de déformations fixé, lorsque l'écoulement se trouve dans un état stable, la pression générée est mesurée. Lorsque plusieurs mesures sont effectuées, une courbe d'écoulement est obtenue.

Les rhéomètres capillaires permettent de simuler les procédés d'extrusion en production car les conditions des essais sont réellement représentatives des conditions de fabrication, et plus particulièrement pour les technologies de haute vitesse et pression comme l'injection.

Lors de ce travail de thèse le Rosand RH2000 de Malvern Palanytical est utilisé.

Des essais sont réalisés à iso-distance de la T_g afin de comparer les différentes formulations dans des états de mobilité de chaînes similaires. Mais également à iso-température afin de les comparer dans des conditions de transformation similaires.

2.3.7.2 Equivalence temps-température

Les effets du cisaillement et ceux de la température sur le système sont dépendants. Il est donc possible, dans le but d'obtenir des informations sur le comportement du mélange sur une plus large gamme de cisaillements, d'utiliser l'équivalence temps-température. En effet l'équivalence temps-température permet de superposer des courbes réalisées à différentes températures T sur la courbe réalisée à une température choisie comme référence T_{ref} en utilisant une translation horizontale avec un facteur $a_{T/T_{ref}}$. Ce facteur est appelé facteur de translation thermique. Il dépend uniquement de la température de référence T_{ref} et de la température T .

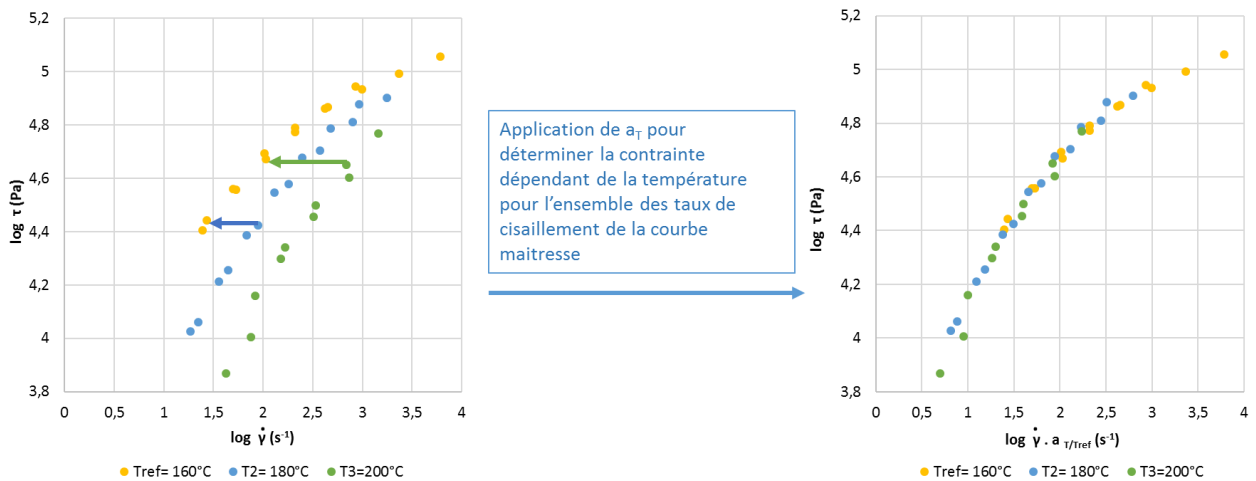


Figure 76 : Exemple de courbe maîtresse obtenue avec l'équivalence temps-température pour un échantillon contenant 38.8% de triacétine.

Plusieurs lois sont trouvées dans la littérature pour décrire l'évolution de ces facteurs de translation thermique et donc l'effet de la température. La loi empirique de *Williams, Landel et Ferry* (WLF) [104] montre que les valeurs de $a_{T/T_{ref}}$ suivent une loi de la forme :

$$\log a_{T/T_{ref}} = \frac{-C_1^0(T - T_{ref})}{C_2^0 + T - T_{ref}} \quad \text{Équation 15}$$

Avec C_1^0 et C_2^0 des constantes dépendant de la nature du polymère et de la température de référence.

Cette loi s'applique sur une plage de température comprise entre T_g-50 et T_g+100 . La loi d'Arrhenius est une approximation locale de la loi de WLF qui prend en compte l'énergie d'activation apparente E_a du système. L'étude étant réalisée à l'état fondu, cette loi sera appliquée de manière préférentielle à WLF car les plages de température étudiées varient de T_g+80 à T_g+140 . La loi d'Arrhenius [105] est décrite de la manière suivante :

$$a_T = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad \text{Équation 16}$$

Avec $R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ la constante universelle des gaz parfaits. [104], [105]

2.3.7.3 Energie d'activation

L'énergie d'activation d'écoulement du système correspond à l'énergie thermique qu'il est nécessaire d'apporter au mélange pour mettre en mouvement les chaînes de polymères. Plus un système aura une énergie d'activation élevée, plus sa viscosité sera affectée par une variation de la température.

Il est possible de déterminer l'énergie d'activation à partir des coefficients $a_{T/T_{ref}}$ obtenus lors de l'équivalence temps-température et de la loi d'Arrhenius, en observant l'évolution du logarithme népérien du facteur de translation thermique en fonction de l'inverse de la température. En effet, une régression linéaire permet d'obtenir la valeur de $\frac{E_a}{R}$ et donc de E_a (J.mol^{-1}).

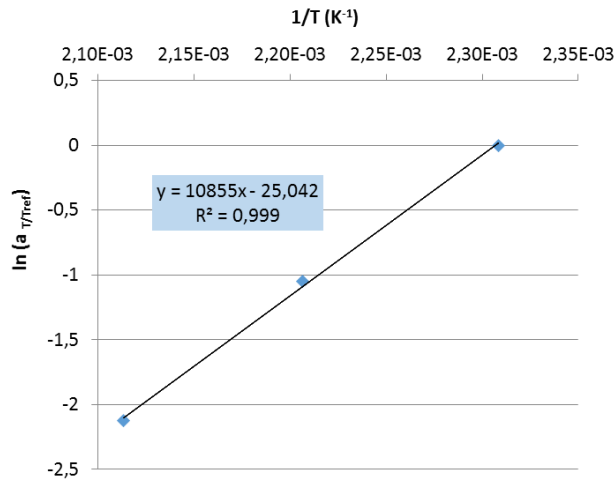


Figure 77 : Exemple de détermination de l'énergie d'activation pour un échantillon contenant 38.8% de triacétine.

Sur l'exemple ci-dessus, $\frac{E_a}{R} = 10855$ K soit une énergie d'activation de 90.25 kJ.mol⁻¹ pour un mélange contenant 38.8% de triacétine.

2.3.7.4 Loi de Carreau-Yasuda

La loi de *Carreau-Yasuda* [106] est un modèle permettant de décrire la viscosité apparente d'un fluide non-newtonien. Il prend la forme suivante :

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{(n-1)/a} \quad \text{Équation 17}$$

Avec : η_{∞} viscosité newtonienne à gradient de vitesse infini

η_0 viscosité newtonienne

λ temps caractéristique de la transition entre le régime newtonien et le pseudo-plastique

$\dot{\gamma}$ cisaillement

a paramètre distinctif de la courbure de la transition

n indice d'écoulement limite à fort gradient de vitesse

Appliqué ce modèle aux courbes maîtresses obtenues après l'équivalence temps-température permet d'accéder à des valeurs telles que la viscosité newtonienne.

2.3.8 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de la surface d'un échantillon. Pour cela, un canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Le faisceau d'électrons ainsi obtenu vient frapper la surface d'un échantillon. L'interaction entre ces électrons et l'échantillon provoque la formation de plusieurs types de particules ou rayonnements : électrons secondaires (SE), électrons rétrodiffusés (BSE), électrons Auger ou rayons X.

Les électrons secondaires sont issus des couches électroniques externes de l'échantillon ayant subi une irradiation par le faisceau primaire. Les électrons rétrodiffusés proviennent d'électrons émis par le canon et ayant traversés l'atome à proximité du noyau.

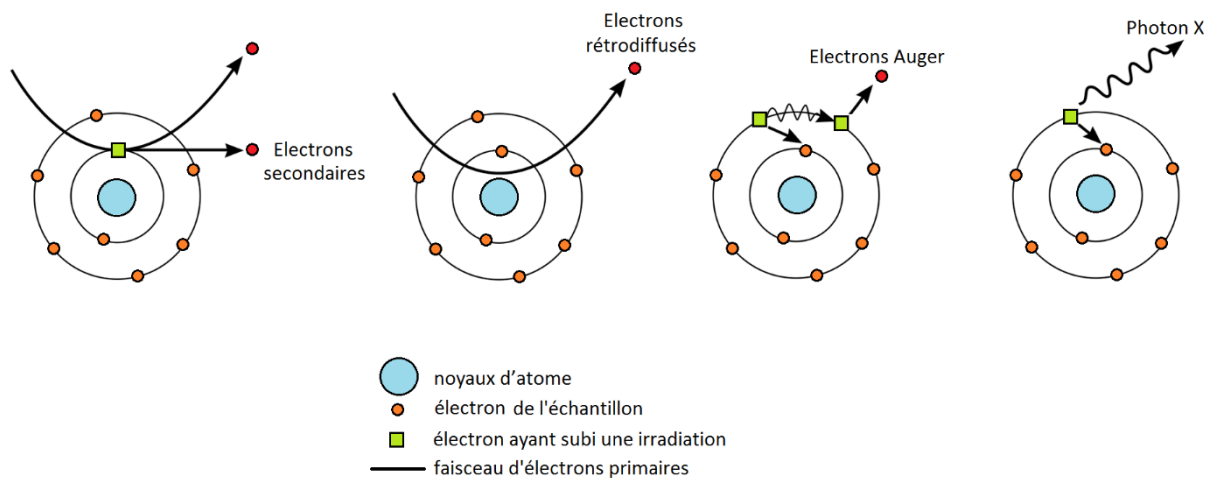


Figure 78 : Interaction entre la matière et les électrons.

Ces interactions sont collectées par un détecteur et sont ensuite converties en signal électrique. Ce processus est effectué sur une partie de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux obtenus permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La qualité des images obtenues lors d'observation MEB dépend en grande partie de la préparation de l'échantillon à analyser. L'échantillon idéal doit être propre, plat et doit être conducteur afin de pouvoir évacuer les électrons.

Dans ce travail les analyses ont été réalisées au CMES (Centre de Microscopie Electronique Stéphanois). Pour cela, les échantillons ont été surfacés à froid (de -20 à -40°C) à l'aide d'un ultramicrotome RMC MTXL équipé d'un module Cryo. Puis un film métallique « or-palladium » de quelques nanomètres d'épaisseur a été déposé sur la surface de l'échantillons en utilisant un pulvérisateur cathodique Polaron SC 7620. Ils ont ensuite été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage Hitachi S 3000N à haut vide avec une tension d'accélération de 10kV.

2.3.9 Essais de traction

Un essai de traction est un essai mécanique permettant de déterminer le comportement élastique d'un matériau et de mesurer son degré de résistance à la rupture.

Pour réaliser cet essai, une éprouvette est placée entre les mors de la machine de traction et est étirée jusqu'à rupture du matériau. Cela donne accès à plusieurs variables telles que :

- Le module de Young E qui relie la contrainte et le début de la déformation

- La contrainte seuil σ_m qui définit la contrainte maximale atteinte lors de l'essai
- La contrainte à la rupture σ_R du matériau
- L'allongement à la rupture A_r qui indique la capacité d'un matériau à s'allonger avant sa rupture

Les essais ont été réalisés sur l'extensomètre Shimadzu Autograph AGS-à une vitesse de 5 mm.min⁻¹. Chaque essai de traction est réalisé sur 20 éprouvettes afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures.

2.3.10 Choc Charpy

Lors d'un essai de choc Charpy, une masse avec un mouvement pendulaire, animée d'une vitesse déterminée, provoque par un choc unique la rupture d'une éprouvette placée entre deux appuis. L'énergie absorbée par le choc est ensuite rapportée à la section droite de l'éprouvette.

Les essais de flexion par choc sur éprouvette Charpy sont réalisés sur le Resil impactor junior de CEAST. Pour chaque formulation analysée, 20 éprouvettes seront soumises à l'essai.

2.4 Caractérisation de la matrice polymère

2.4.1 Détermination du degré de substitution

L'analyse RMN dans du DMSO deutéré de l'acétate de cellulose fourni par Solvay a permis, après intégration des 7 protons du squelette anhydroglucose, de vérifier le degré de substitution en fonctions acétyles. D'après le spectre ci-après, 7,36 protons correspondent aux groupements acétyles (CH₃) soit un DS de 7.36/3=2.45.

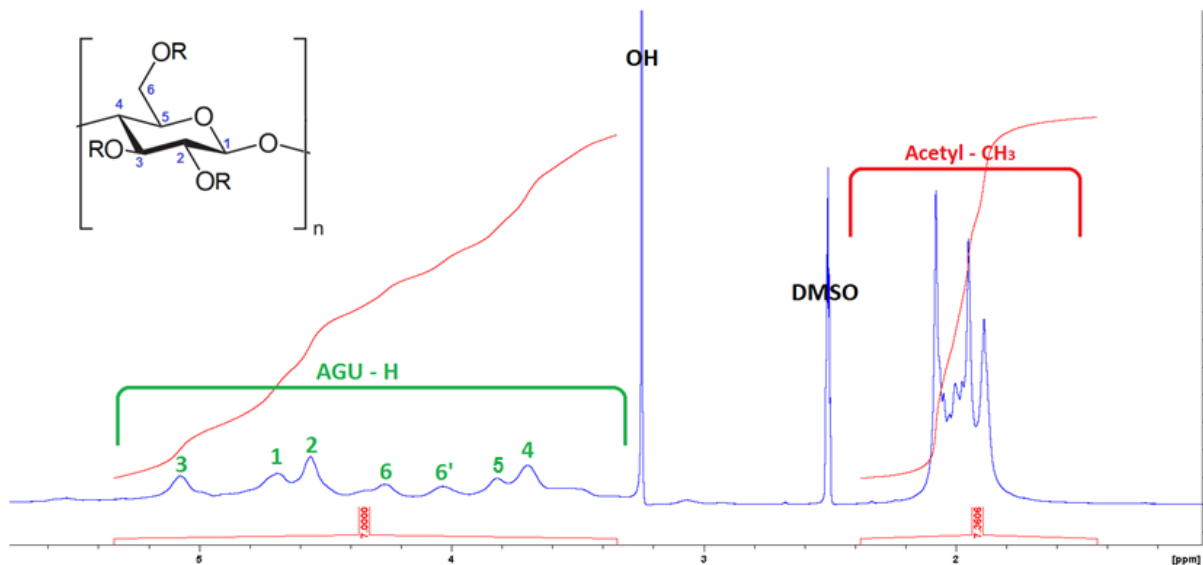


Figure 79 : Spectre RMN de l'acétate de cellulose utilisé dans ces travaux.

Il a également été possible d'attribuer chaque pic du squelette AGU aux protons correspondant [107].

2.4.2 Propriétés thermomécaniques

Afin de réaliser l'analyse mécanique-dynamique de l'acétate de cellulose, l'échantillon a été séché 48h à 130°C pour éliminer au maximum les traces d'eau pouvant altérer l'étude de la relaxation principale.

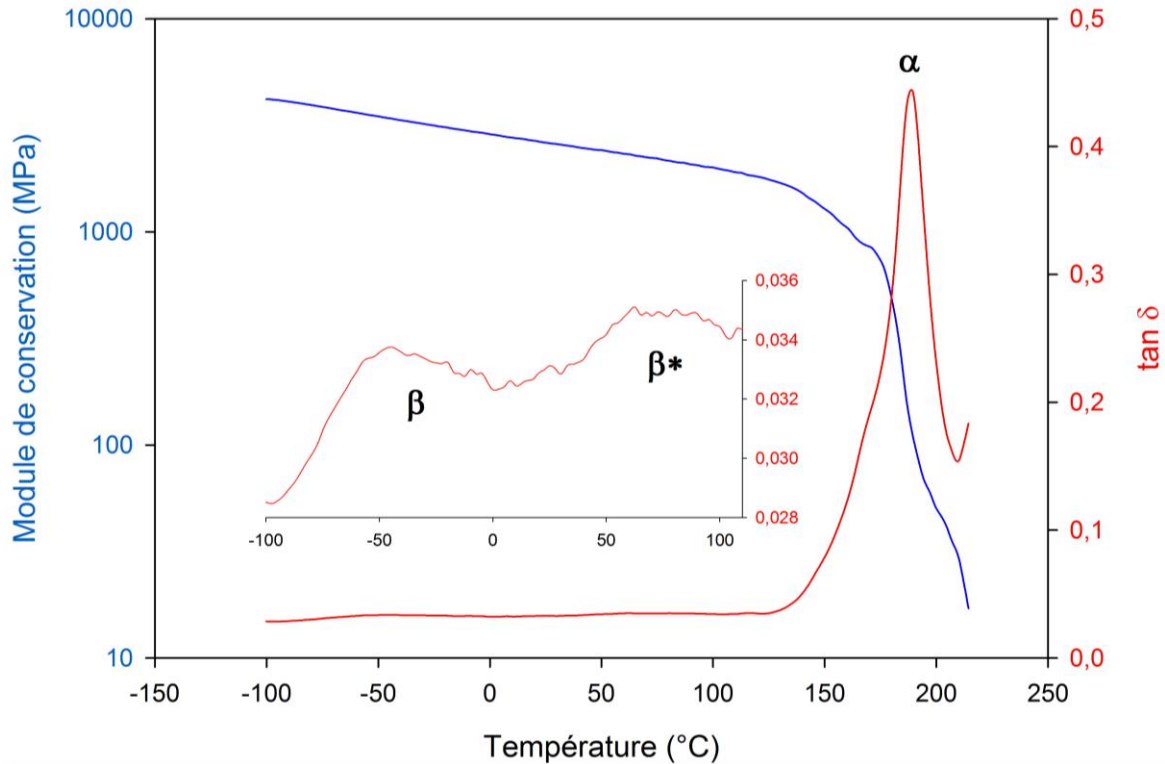


Figure 80 : DMA CA DS=2.45

Comme décrit dans la littérature, il est possible d'observer trois relaxations α , β^* et β sur la courbe DMA. La relaxation principale α est très facilement visible, elle se situe à 193°C en utilisant le maximum de tangente δ . Cette relaxation peut être assimilée à la température de transition vitreuse de l'acétate de cellulose, qui a également été observée à 188°C par analyse DSC.

La β^* , correspondant à l'humidité absorbée et l'élimination d'eau dans le matériau, est également visible aux alentours de -75°C. Aux plus basses températures, il est possible de discerner la relaxions β associée à une relaxation secondaire des chaînes latérales et principales ou aux mouvements d'un seul motif monomère.

Le module au plateau vitreux est relevé au minimum de tangente δ et après la relaxation secondaire β d'après la méthode de *C. Liu et al.* [108]. Pour l'acétate de cellulose avec un DS de 2.45, il est de 3100MPa.

2.4.3 Cristallinité

L'analyse DSC de l'acétate de cellulose DS=2.45 a révélé un pic de fusion à environ 240°C avec une enthalpie de 20J.g⁻¹. Afin de confirmer la présence de phases cristallines, une analyse de diffraction des rayons X aux grands angles a été réalisée. Les résultats sont en adéquation avec les travaux de *Kamide et Saito* [30] qui montrent une cristallinité partielle pour des acétates de cellulose avec un DS compris entre 1.75 et 2.5. *Fawcett et al.* [109] ont également publié des diffractogrammes d'acétate de cellulose (DS=2.5). Ils ont mis en évidence trois transitions cristallines.

Sur le diffractogramme ci-dessous les transitions (ronds noirs 1,2 et 3) représentant la phase cristalline avec des distances d'espacement $d_1=10.5$, $d_2=8.4$ et $d_3=6.8$ Å sont identifiés et en accord avec les valeurs de la littérature [109], [110].

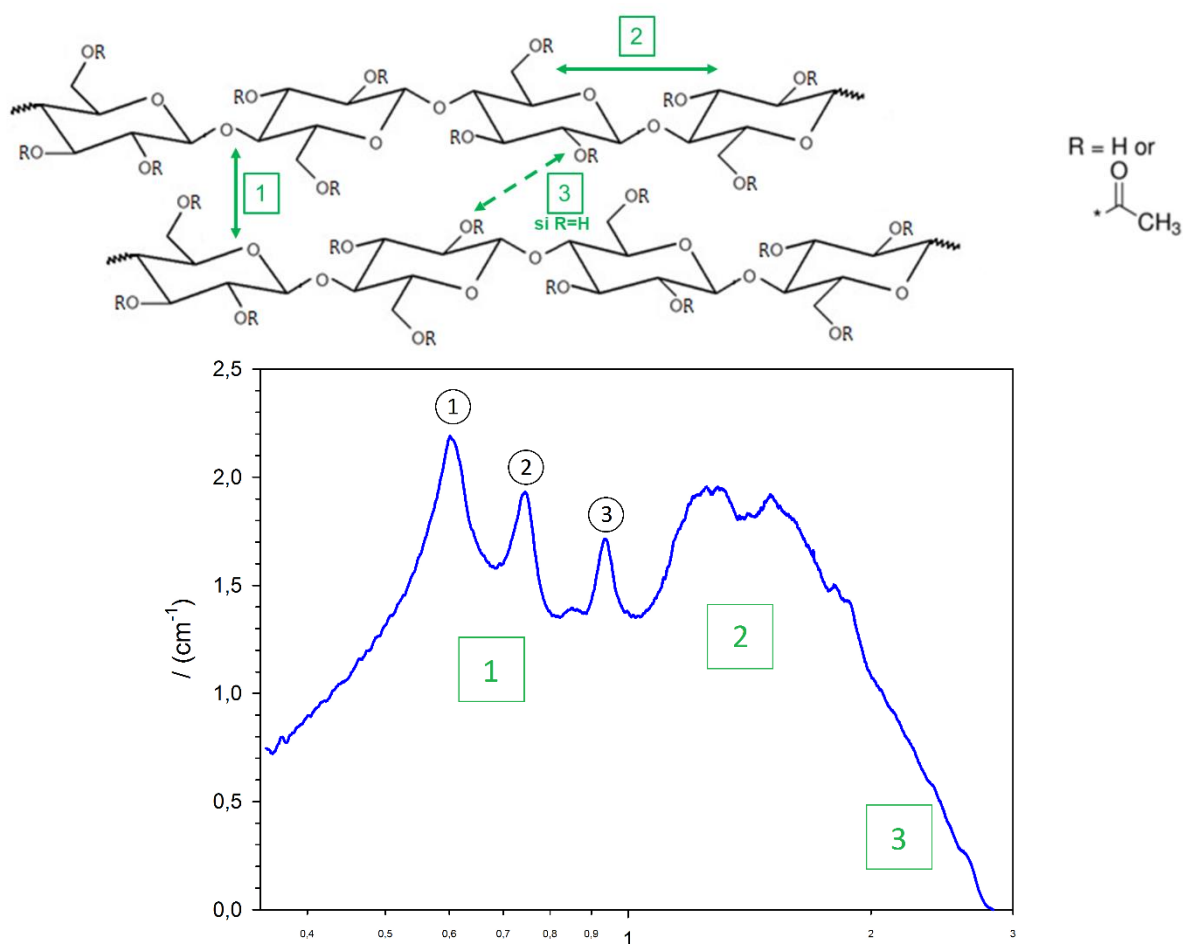


Figure 81: Diffractogramme de rayons X aux grands angles de CA DS=2.45.

La phase amorphe est une phase qui ne manifeste pas d'ordre intermoléculaire entraînant une forte intensité de diffusion des rayons X. Mais il peut exister un ordre inter ou intramoléculaire conduisant à de faibles intensités de diffusion des rayons X et à un signal de fond large. Trois épaulements amorphes (carrés verts 1, 2 et 3) sont observables et décrits comme suit dans la littérature [110] :

1. Ordre intermoléculaire de courte distance de la phase amorphe (de 10 à 6 Å) représentant la distance de deux chaînes cellulosiques voisines.
2. Ordre intramoléculaire de la phase amorphe (de 5.5 à 4 Å) correspondant à la distance caractéristique entre deux unités AGU voisines.
3. Distances d'espacement comprises entre 2 et 3 Å pouvant être reliées aux liaisons hydrogènes (peu visibles sur le diffractogramme).

CHAPITRE 3 – Plastification externe de l'acétate de cellulose

3.1	Introduction.....	101
3.2	Propriétés thermomécaniques et structure du mélange [Article 1]	104
3.2.1	Introduction.....	104
3.2.2	Materials & methods.....	105
3.2.2.1	Materials.....	105
3.2.2.2	Experimental procedure.....	106
	• Preparation of CA / plasticizer samples.....	106
	• NMR Spectroscopic Measurements	106
	• DMA.....	106
	• Small-angle X-ray scattering (SAXS) and Wide-angle X-ray scattering (WAXS).....	106
	• Scanning electron microscope (SEM)	107
3.2.3	Results and discussion.....	107
3.2.3.1	Thermal properties of systems.....	107
3.2.3.2	Thermo-mechanical properties of systems.....	111
3.2.3.3	Effect of plasticizer on the crystallinity and molecular organization.	112
3.2.3.4	Blends behaviour and miscibility.....	114
3.2.4	Conclusions.....	115
3.3	Comportement aux grandes déformations et propriétés mécaniques [Article 2].....	116
3.3.1	Introduction.....	116
3.3.2	Materials.....	117
3.3.3	Experimental procedure.....	117
3.3.3.1	Preparation of CA / plasticizer samples.....	117
3.3.3.2	NMR Spectroscopic Measurements	118
3.3.3.3	Capillary rheometer.....	118
3.3.3.4	Mechanical analysis.....	118
3.3.4	Results and discussion.....	118
3.3.4.1	Rheological characterisation	118
	• Viscosity at iso-distance from glass transition	119
	• Comparison of activation energies.....	123

- Viscosity at iso-temperature, iso-distance from Tg and plasticisers rate 124
- 3.3.4.2 Mechanical properties of the systems 125
- 3.3.5 Conclusions..... 128
- 3.4 Conclusion 129

3.1 Introduction

Comme décrit précédemment, l'acétate de cellulose est un polymère biosourcé et biodégradable obtenu à partir de la cellulose et un excès d'anhydride acétique. Une partie des groupes hydroxyles de la cellulose est convertie en groupes acétyles par une réaction d'estérification. Afin de permettre sa transformation, en abaissant sa température de transition vitreuse, le diacétate de cellulose est extrudé avec des plastifiants. L'utilisation de plastifiants naturels pour la formulation de matériaux biosourcés semble la plus appropriée.

La première partie de ce chapitre portera sur les propriétés thermomécaniques et le comportement des mélanges du CA / lactates et CA / acide octanoïque. Pour ce faire, l'influence sur différents paramètres des taux de plastifiants seront étudiés. Les températures de transitions et les modules au plateau vitreux seront analysés par analyse mécanique dynamique. La cristallinité et les propriétés structurales des mélanges seront quant à elles évaluées par diffusion de rayons X aux petits et grands angles.

Dans un second temps, les comportements rhéologiques aux grandes déformations et les propriétés mécaniques de tels systèmes seront étudiés. L'utilisation d'un rhéomètre capillaire permettra de comparer les écoulements des différents mélanges à la même composition, mais également d'un même mélange à différents taux de plastifiant. L'étude sera réalisée à iso-distance de la température de transition vitreuse afin que tous les systèmes se trouvent dans le même état de mobilité moléculaire. Les propriétés mécaniques seront analysées par des essais de tractions et de choc Charpy.

La triacétine et le phtalate de diéthyle serviront de référence pour les travaux à suivre.

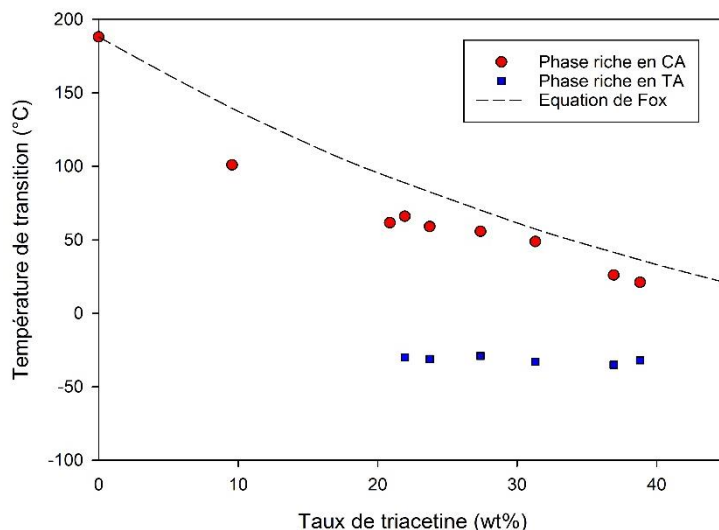


Figure 82 : Températures de transitions de mélanges CA/TA en fonction du taux de TA.

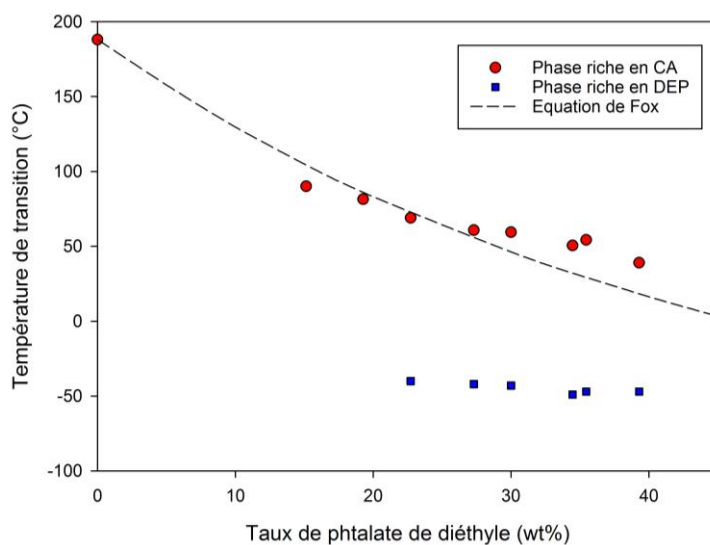


Figure 83 : Températures de transitions de mélanges CA/DEP en fonction du taux de DEP

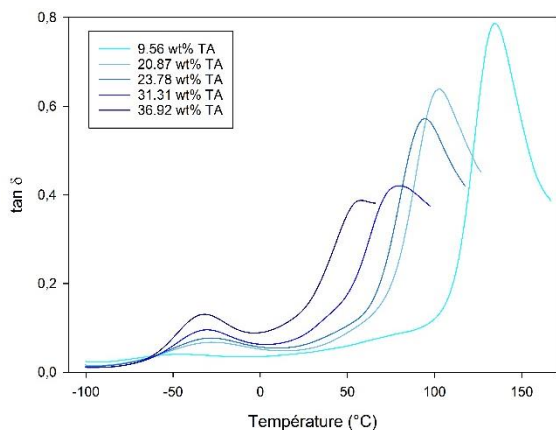


Figure 84: $\tan \delta$ mesuré à 1Hz en fonction de la température pour des mélanges de CA contenant différents taux de TA.

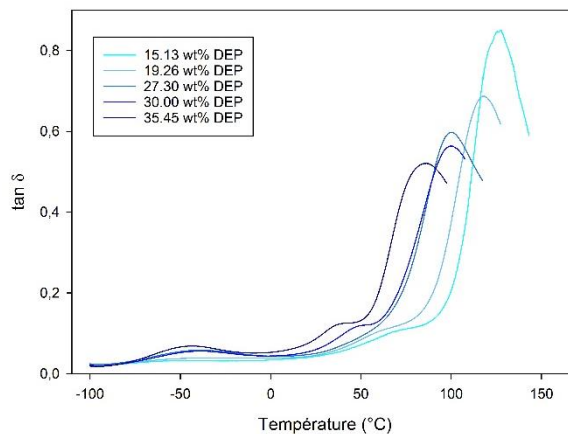


Figure 85 : $\tan \delta$ mesuré à 1Hz en fonction de la température pour des mélanges de CA contenant différents taux de DEP.

Les graphiques ci-dessus présentent l'évolution de l'angle de perte de mélanges CA / triacétine et CA / phtalate de diéthyle en fonction de la température à différents taux de plastifiant.

Pour des taux inférieurs à 20 wt% une seule transition est visible, le mélange polymère/plastifiant est miscible. Avec l'augmentation de la teneur en plastifiant, il est possible d'observer deux températures de transition. Les mélanges ne sont donc plus totalement miscibles sur la gamme de compositions indiquées.

En effet, aux plus basses températures, une phase riche en plastifiant est détectée. L'amplitude de cette relaxation augmente avec la teneur en plastifiant. Il est possible de la différencier de la relaxation secondaire β de l'acétate de cellulose car elle est légèrement décalée à des températures supérieures. Une deuxième transition, associée à une phase riche en acétate de cellulose, est observée. Elle se décale vers les basses températures avec l'augmentation du taux de triacétine ou de phtalate de diéthyle, cela est dû à l'effet plastifiant de ces molécules. *Bao C. Y. et al* [43] décrivent également la limite de miscibilité partielle des mélanges CA/DEP. Ils la situent à un taux d'environ 25 wt%.

La transition β^* (épaulement), correspondant quant à elle à l'eau présente dans le système, est également observable.

La température de transition vitreuse des mélanges peut être modélisée par l'équation de Fox. Il existe un décalage entre les courbes obtenues par DMA et ce modèle empirique. Il peut être attribué à la présence d'interactions spécifiques (telles que les liaisons hydrogènes). De plus, la Tg du mélange est en réalité, comme cela vient d'être montré, constituée de deux composantes ; celle de la phase riche en acétate de cellulose et celle de la phase riche en plastifiant.

Les systèmes CA/lactates et acide octanoïque vont maintenant être étudiés.

3.2 Propriétés thermomécaniques et structure du mélange [Article 1]

Thermo-mechanical properties and blend behaviour of cellulose acetate/lactates and acid systems: Natural-based plasticizers

Decroix Camille^{1,3*}, Chalamet Yvan¹, Sudre Guillaume², Vergelati Carol³

¹ Univ Lyon, UJM-Saint-Etienne, CNRS, IMP, UMR 5223, F-42023, SAINT-ETIENNE, France

² Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IMP, UMR 5223, F-69100, VILLEURBANNE, France

³ Solvay in Axel'One, 87 avenue des Frères Perret CS 70061, F-69192 SAINT-FONS, France

camille.decroix@univ-st-etienne.fr

Keywords: Cellulose acetate, plasticization, miscibility, thermo-mechanical properties, X-ray diffraction.

ABSTRACT

This work brings together thermo-mechanical and structural information for plasticized cellulose acetate (CA) by lactates and octanoic acid in order to understand the glass to transition (T_g) properties and the miscibility of the two components. CA are processed with plasticizer due to their high T_g and their strong H-bonding network. We prepared CA / plasticizer blends by corotative twin screw extruder and by solvent casting methods. Mixtures contain up to 70 wt% of plasticizers. The study of the different relaxations and of the glassy zone modulus was performed by dynamic mechanical analysis (DMA). To connect this information to crystallinity and molecular organization, X-ray diffraction analyses were carried out. This permitted to suggest a schematic representation of the behaviour of cellulose acetate with the plasticizer content.

3.2.1 Introduction

In recent years, the interest in biopolymer has been increasing continuously. Cellulose acetate is a biobased and biodegradable polymer manufactured from cellulose, which is one of the most abundant renewable organic resources on Earth, and excess of acetic anhydride [111]. A part of the hydroxyl groups is converted to acetyl groups using esterification reactions. The most common degree of

substitution (DS) is 2.5 partly due to melting properties [30]. To improve flexibility and processability by lowering the glass-transition, cellulose diacetate is blended with plasticizers [33], [112], [113].

In the literature, there are many studies on thermal and mechanical properties of plasticized cellulose acetate. Samples are especially characterized by dynamic mechanical analysis and differential scanning calorimetry.[28], [31], [43], [45], [46], [64], [112].

Over the past few years, the worldwide production of plasticizers has been around 5 million tons per year. They were used in about 60 different polymers and 30 groups of products [114]. Modifying polymers by the addition of plasticizers is not a recent practice in the manufacturing of plastic products. Their use began in the late 19th century. Plasticizers represent about one third of the global market of plastic additives [115].

The main plasticizers used to plasticize cellulose acetate are triacetin (food packaging & cigarette filters ...), diethyl phthalate (glasses & adhesive tape ...), triphenyl phosphate (photographic films ...) among others [37]. Triacetin and diethyl phthalate are among the best plasticizers of cellulose acetate due to their high boiling points (respectively 260 and 298 °C). This reduces the plasticizer weight loss during the mixing process [39]. It should be noted though that some of commonly used plasticizers are not eco-friendly.

There is an increasing interest for natural based plasticizers to develop new bio-based materials made from biodegradable and renewable resources. It seems to be more appropriate to use natural based plasticizers to manufacture biopolymers [33]. Lactates are esters formed from lactic acid [116], and octanoic acid (AO) is a fatty acid mainly found in edible oils and milk of various species [117], [118]. They are natural solvents so they could be named “green solvents”. They have higher boiling points than other solvents which come from biomass. Ethyl lactate (ELL) and butyl lactate (BL) are particularly attractive due to their lower vapour pressures than some traditional solvents: they have a lower VOC (volatile organic carbon) character. [119]

3.2.2 Materials & methods

3.2.2.1 Materials

CA was supplied by Acetow GmbH (Freiburg, Germany). The DS of CA was 2.45, i.e. combined acetic acid ≈55.63%. Ethyl Lactate (ELL, ≥98%, food grade, CAS No.: 687-47-8), butyl Lactate (BL, ≥97%, food grade, CAS No.: 34451-19-9) and octanoic acid (AO, ≥98%, food grade, CAS No.:124-07-2) were purchased from SIGMA-ALDRICH.

¹H NMR analysis solvent acetone d6 and pyrrole (purity ≥ 99%) were both supplied by Acros Organics.

3.2.2.2 *Experimental procedure*

- **Preparation of CA / plasticizer samples**

In this study, two types of processing to prepare plasticized cellulose acetate were used due to the wide range of plasticizer contents under study.

A corotative twin-screw extruder Clextral BC 21 was used to prepare compounds composed of 15 to 40 weight percent of plasticizer, with a screw speed of 100rpm at a feeding rate of 2 kg/h. Cellulose acetate powder, dried for 72 hours under vacuum at 70 °C, was inserted in zone 1 using a weight-feeder. A liquid plasticizer was injected by a volumetric pump in zone 2. The extruder was connected to a water cooling bath and a granulator.

For samples plasticized between 0 and 70 weight percent, 2g of CA / plasticizer mixtures were dissolved in 20mL of acetone. The solutions were placed 24h under stirring and then poured into an evaporation bell, composed of a PTFE mold closed with a perforated glass lid on the top, at room temperature during 150h.

- **NMR Spectroscopic Measurements**

¹H NMR analyses were performed by a Bruker Advance III spectrometer working at 400 MHz equipped with a 5 mm multinuclear broadband probe (BBFO+) with z-gradient coil. The solute concentration was 60 to 80 mg.mL⁻¹ in acetone d6. The analysis was performed at a 298K temperature. To analyse and quantify internal plasticization of CA, 1/3 of the solute weight was added in pyrrol.

The amount of plasticizer was analyzed by NMR because the target concentration of a blend was not equal to the real concentration, in particular for the mixtures obtained by an extrusion process.

- **Dynamical mechanical analysis (DMA)**

The dynamical mechanical analysis was carried out by means of a dynamical mechanical thermal analyser Q800 (TA instruments). A wide range of temperatures (-100°C to +220°C) were investigated. A constant heating rate of 2°C min⁻¹ and frequencies of 1Hz were used. Transition temperatures were determined using the inflexion point of the storage modulus curve and the glassy zone modulus was determined using the minimum of tangent δ according to *C. Liu et al.* [108]. CA/plasticizer samples were preconditioned at 30% of relative humidity for 60h before thermo-mechanical analysis.

- **Small-angle X-ray scattering (SAXS) and Wide-angle X-ray scattering (WAXS)**

SAXS/WAXS experiments were carried out at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble (France) on the BM2-D2AM beamline. The incident photon energy was set to 18 keV. Samples with a thickness between 800 and 1000 μm were directly placed in the beam path. The SAXS

and the WAXS signals were detected simultaneously using two 2D XPad solid state detectors. For SAXS acquisition, the sample-to-detector distance was set at about 1.15 m and a beam stop with a diameter of 2 mm was used. For WAXS acquisition, the sample-to-detector distance was set at 10 cm. The q -calibration ($q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$; 2θ : scattering angle) was achieved using a silver behenate powder standard for SAXS and a chromium(III) oxide (Cr_2O_3) powder standard for WAXS. The scattering contribution of air was subtracted from the scattering intensity of the samples. The image data treatments took into account the flat field response. The intensity was further normalized by the incident flux, and the sample thickness and I -calibration were achieved with a glassy carbon standard. The scattering profiles of the intensity I as a function of the scattering vector q were obtained by azimuthally averaging the corrected images.

- **Scanning electron microscope (SEM)**

The morphology of the samples was observed by a scanning electron microscope (Hitachi S 3000 N) with a tungsten filament and high vacuum operated at 10 kV. The surface of samples was prepared with a cryo-ultramicrotome RMC MTXL. All the samples were “gold-palladium”-coated by sputtering to produce electrical conductivity.

3.2.3 Results and discussion

3.2.3.1 Thermal properties of systems

Based on a dynamical mechanical analysis, we tried to identify the effect of lactates and octanoic acid used as external plasticizers on relaxation peaks. DMA spectra of samples containing 5 to 70 weight percent of plasticizer were compared to one another.

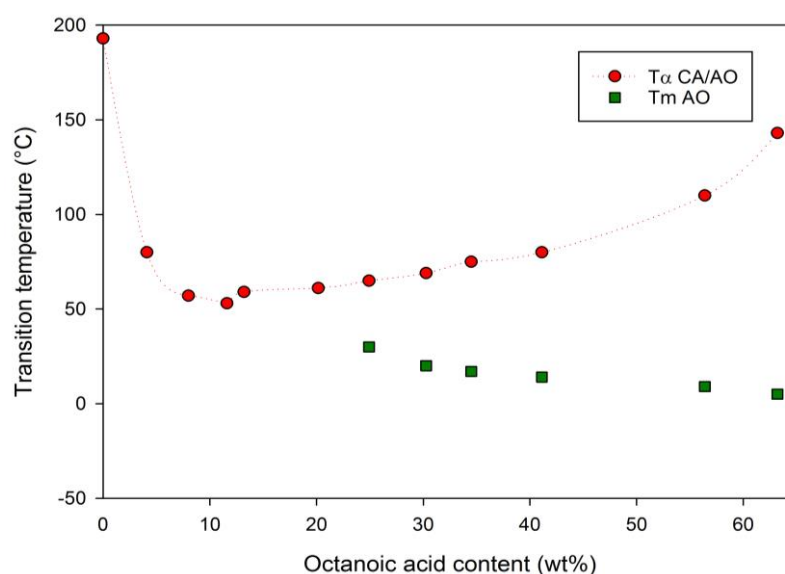


Figure 86: Transition temperatures of CA/Octanoic acid blends, according to the real plasticizers content.

Thermal properties of CA / AO tested samples were investigated by DMA. Results were presented in Fig. 86. With low amounts of octanoic acid as plasticizer, a decrease in α relaxation temperature could be observed, which is considered as the glass transition temperature of the system. The T_g decreased around 50°C with less than 10 wt% of AO. At low content, AO was a very good plasticizer of the CA system. With plasticizer contents higher than 25 %wt, the T_g of the blends CA / AO shifted to high temperatures.

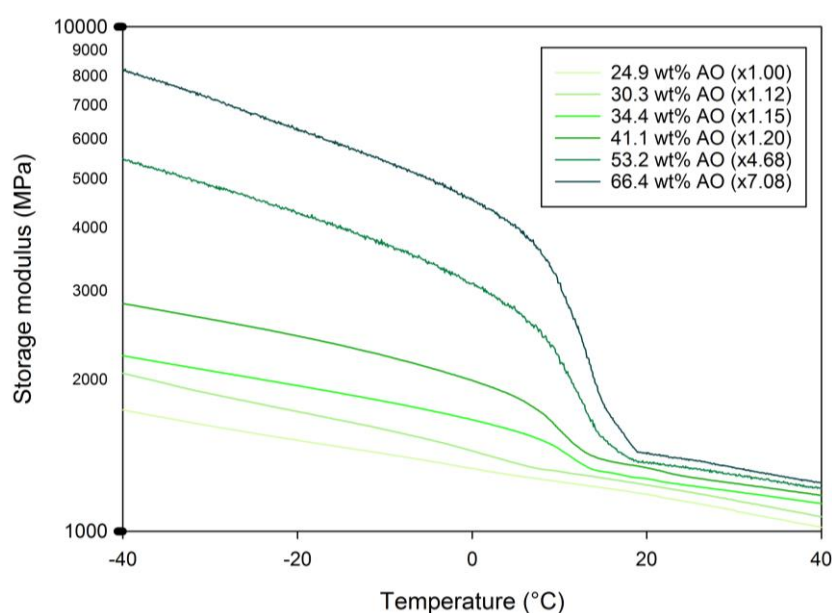


Figure 87: Storage modulus measured at 1Hz according to temperature for CA mixtures containing different AO real content.

According to storage modulus curves (Fig. 87), all the cellulose acetate blends containing between 25 to 66 wt% of AO remained unmixed. In fact, all of them presented a drop around 17°C which increase with the AO content. This drop can be attributed to the melting temperature of pure AO [120], indicating that, a phase separation occurred in the blend (between cellulose acetate and octanoic acid). The extent of the drop around 17°C increases with the AO content. The quantity of AO that has demixed, which does not plasticize CA chains, increased. It seemed that after a definite composition, between 20wt% and 25wt% , octanoic acid which was added to the mixture led to the formation of a two-phase system with an OA-pure phase. The increase of T_g for increasing OA content suggests that some of the OA which plasticized CA at lower concentration could migrate to the OA -pure phase. That is to say, additional acid had more affinity with the pure OA phase than with CA / OA phase, and as consequence, less octanoic acid was available for the plasticization of CA chains.

This demixing phenomenon of octanoic acid could be confirmed by SEM (Fig. 88). The sample containing about 20 wt% of octanoic acid had a completely homogeneous surface, while the sample containing 40 wt% of OA shows a porous structure.

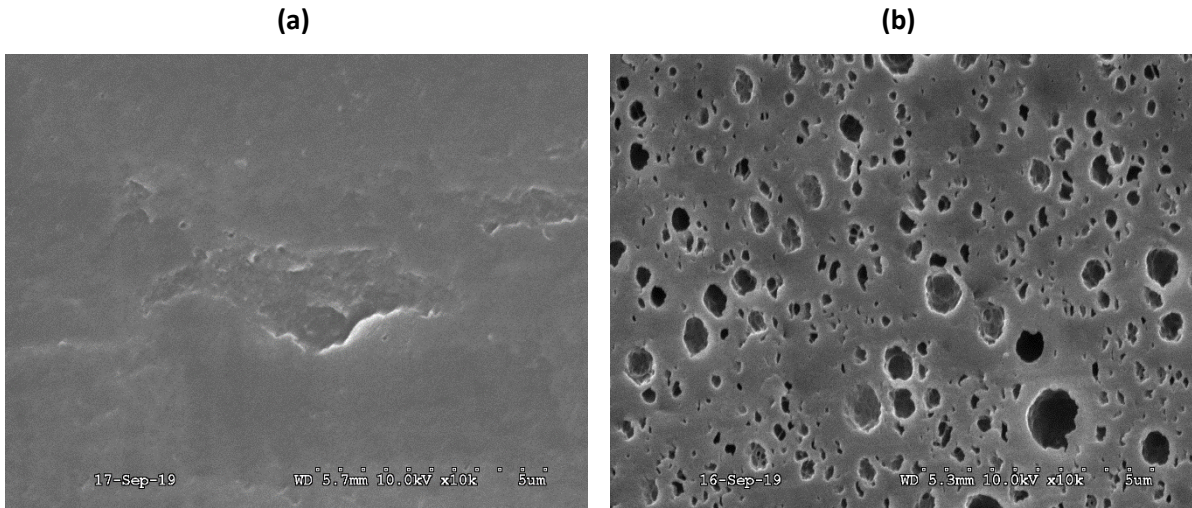


Figure 88 : Scanning electron micrographs X 10 000 from the prepared surfaces of cellulose acetate blends containing (a) 20.2 wt% of AO and (b) 41.1 wt% of AO.

Fig. 89 and 90 show the variation of the T_g of CA / lactates blends obtained by DMA at a frequency of 1 Hz as a function of the lactates content, for CA / BL and CA / ELL blends respectively. On these graphs, the experimental values of the glass transition temperature could be fitted by the Fox equation [41].

$$\frac{1}{T_{g,b}} = \sum \frac{w_i}{T_{g,i}} \quad \text{Equation 18}$$

Where $T_{g,b}$ and $T_{g,i}$ are respectively the glass transition temperature of the blend and of the components (CA and plasticizers), and w_i is the mass fraction of component i.

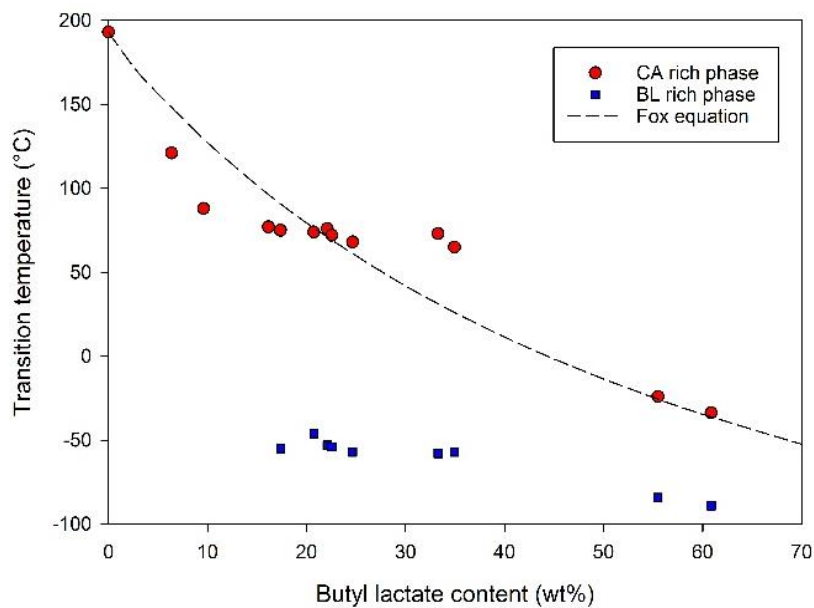


Figure 89 : Transition temperatures of CA/Butyl lactate blends, according to the real plasticizers content.

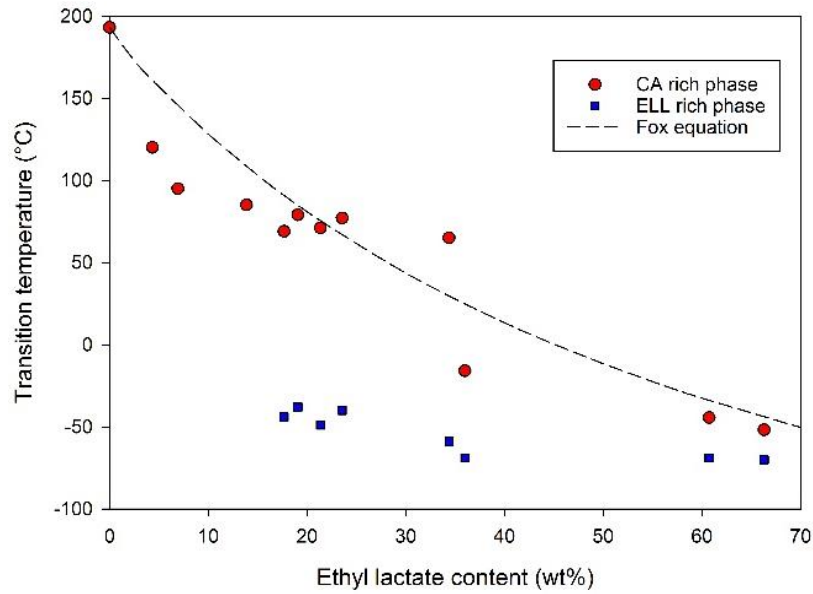


Figure 90: Transition temperatures of CA/Ethyl lactate blends, according to the real plasticizers content.

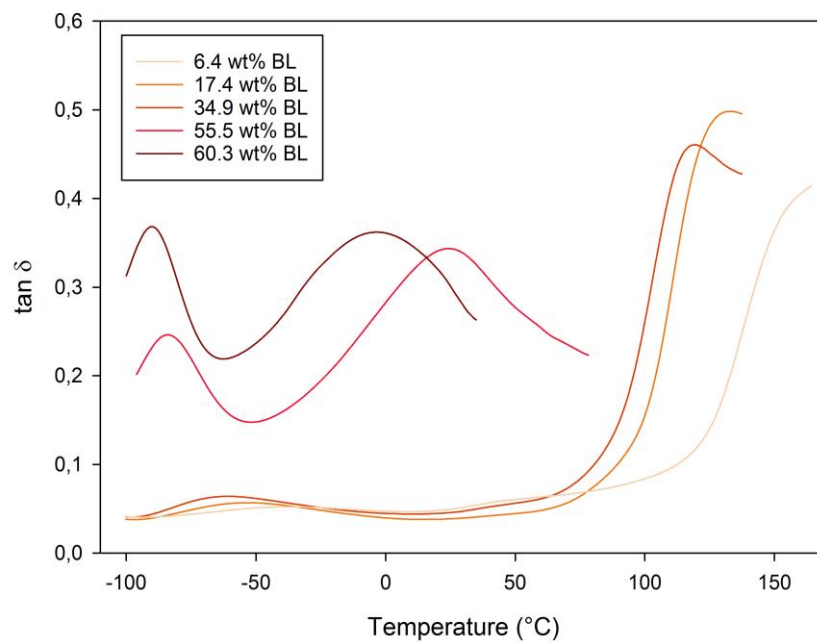


Figure 91: Tan δ measured at 1Hz according to temperature for CA mixtures containing different real BL content.

By measuring the glass transition temperature by DMA, it was possible to make a first characterization of the miscibility range of cellulose acetate / lactates blends.

It can clearly be seen that for lactates content up to 20 wt %, a single transition is found, which suggests that the mixture is monophasic and that its components are completely miscible. This transition corresponds to the glass transition of the blend which decreased first, with the increasing plasticizer

contents. The reduction of T_g of cellulose acetate related to the effect of external plasticization has already been shown [64], [108].

For lactates contents higher than 20 wt %, a second transition was found at lower temperature. It was pointed out that two phases of CA / plasticizer mixtures could be observed. The amplitude of this second relaxation increased with plasticizers content (Fig. 91). It was possible to differentiate it from cellulose acetate β secondary relaxation, because it shifted to lower temperatures, thus introducing the concept of rich phases in cellulose acetate and rich phases in plasticizer [43], [45]. Other descriptions are found in the literature, assuming a complete and homogeneous miscibility of the plasticizer in the matrix. The second relaxation of the mixture would be due to specific polymer/plasticizer interactions [46] or be produced by "diluted" chain movements in the plasticizer [44].

When it was possible to observe the relaxation of the plasticizer rich phase, a plateau around 75 ° C for the relaxation of rich CA phase occurred. In other words, the transition temperature of this phase no longer decreased. For these blends compositions, values are not predicted correctly by Fox modelling.

Subsequently, with increasing amounts of lactates, experimental transitions got closer to the values obtained by Fox equation. The two relaxations then had an equivalent intensity.

The Fox equation assumes no specific interactions between components of the mixture, such as hydrogen bonds (which preponderate in CA/lactates blends). The observed deviations can be also explained by this fact.

3.2.3.2 Thermo-mechanical properties of systems

Dynamical mechanical analysis of CA / lactate blends also allowed studying the glassy zone modulus as a function of plasticizers content. It was summarized in Fig. 92.

For blending compositions with 0 to 10 wt% of plasticizer in which there was a decrease in α transition, a drop of the glassy zone modulus plateau was also observed. For concentrations of plasticizers above 10 wt%, composition at which a plasticizer rich phase appears, the glassy zone modulus stabilizes. Above 20 wt% of plasticizers, a second modulus drop appeared. According to Fig. 93 and 95 crystallinity vanished at the same content. A second modulus plateau was perceived next to 50 wt%. This last one could be analysed as cellulose acetate chains diluted in lactates, which were then a major part in the blend.

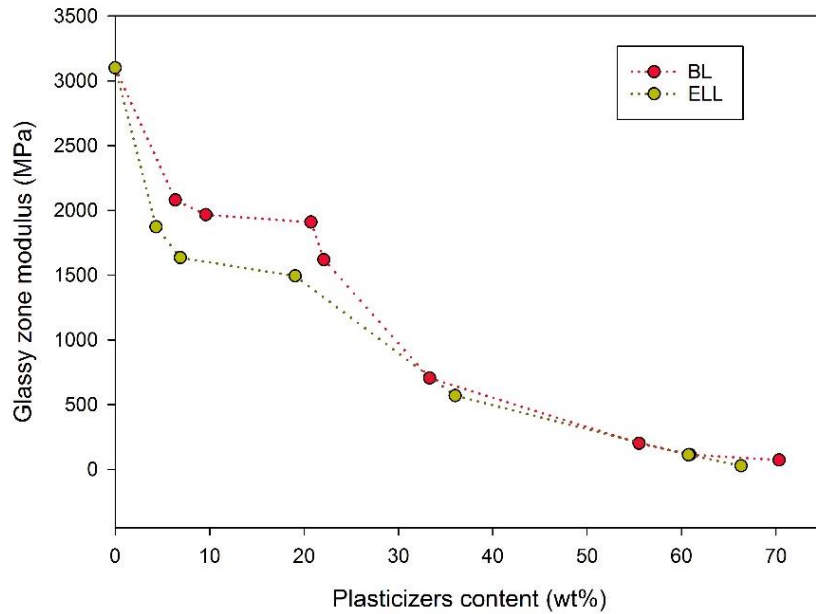


Figure 92: Glassy zone modulus temperature of CA/Butyl lactate and CA/Ethyl lactate blends, according to the real plasticizers content.

3.2.3.3 Effect of plasticizer on the crystallinity and molecular organization.

It is known that cellulose acetate is a partially crystalline polymer and transition from the glassy to the rubbery state is due to amorphous fractions of polymers. Scandola M. and al. [44] have hypothesized that small amounts of plasticizers only solvate the amorphous regions. To solvate the crystalline fraction of the polymer, higher amounts need to be used. They have also assumed that the whole sample could be uniformly diluted, owing to complete solvation of the crystalline fraction.

According to this, they hypothesized that if cellulose acetate retained its crystallinity after adding a small content of plasticizer, the composition of amorphous regions of cellulose acetate should be different from the nominal composition of the mixture. Given that it is amorphous regions that influence the glass transition of the blend, this may be an additional explanation to the difference with theoretical T_g values predicted by Fox equation.

The effect of plasticizers on the degree of crystallinity of cellulose acetate is briefly discussed in this section. Fig. 93, 94, 95 and 96 show X-ray diffraction profiles at small and wide angles of samples prepared via solvent casting method and give additional information on plasticizing effects.

The presence of periodic structures generates scattering peaks; abscissa of these peaks correspond with the average inter-domain distance also called d -spacing.

It can be described by:

$$d = 2\pi/q^* \quad \text{Equation 19}$$

where q^* is the q value corresponding to the maximum intensity in \AA^{-1} and d is the d -spacing value in \AA .

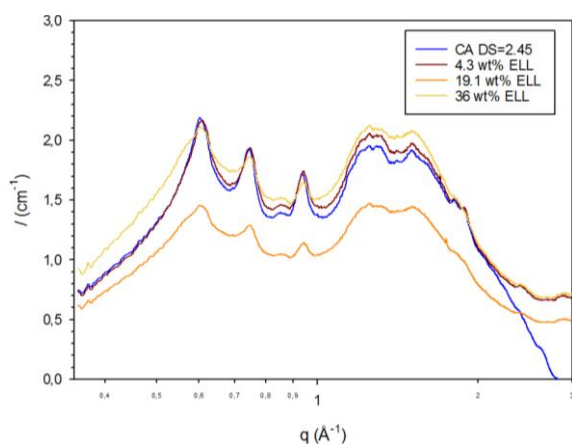


Figure 93: WAXS profiles, CA/Ethyl lactate blends

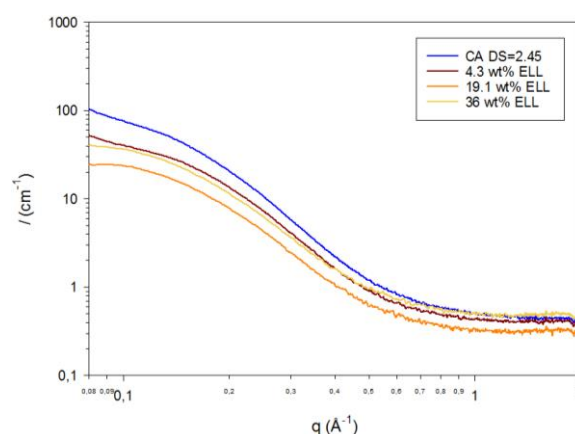


Figure 94: SAXS profiles, CA/Ethyl lactate blends

Fig. 93 and 94 corresponds to SAXS and WAXS profiles for CA / ELL blends. For these systems, in WAXS profiles, we can clearly see that crystallinity is preserved with the addition of ELL. The three characteristic crystalline peaks of unplasticized cellulose acetate can be identified. We can observe them at d -spacings of $d_1=10.5$, $d_2=8.4$ and $d_3=6.8$ \AA and their values are in agreement with literature values [24], [109]. Nonetheless, the intensity of the peaks decreases with the increasing ELL content. SAXS curves also present the same profile, undoubtedly inherited from the presence of the crystallites.

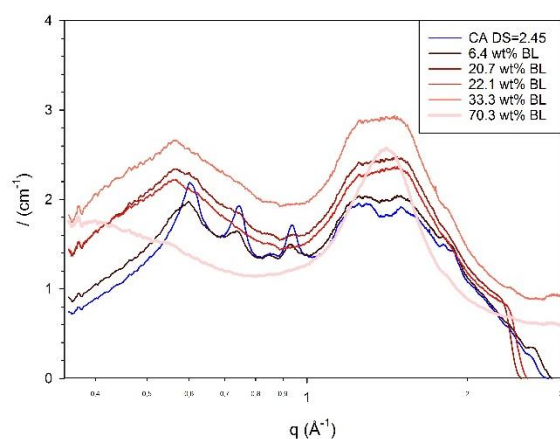


Figure 95 : WAXS profiles, CA/Butyl lactate blends

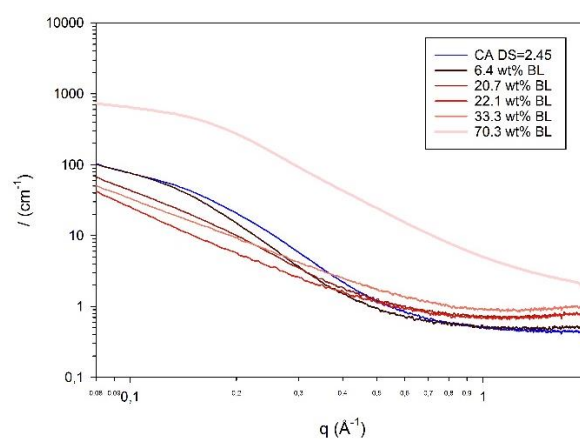


Figure 96: SAXS profiles, CA/Butyl lactate blends

WAXS profiles of CA / BL systems (Fig. 95) show an assignment of crystallinity according to the composition of the blend. At BL contents larger than 20 wt%, the crystallinity is no longer visible. The SAXS analysis (Fig. 96) permits to highlight the evolution of the diffusion with blend composition. In other words, the plasticizer has affected the structure. As seen previously, beyond 20 wt% of BL, the crystallinity was no longer observed. It may be hypothesized that the response of the amorphous phase is examined. Beyond 33 wt% the slope is affected. This suggests a more open molecular organization

due to the presence of plasticizer. At 70 wt% of BL, a change appears in the profile. The hypothesis can be made that after a relatively high BL content, it acts as a solvent for the CA. The structure seems diluted.

It appears that ELL is a less active solvent than BL. We suggest that this phenomenon should be attributed to the lack of compatibility between ELL / CA, hence, the ELL being rejected by the crystalline phase in the amorphous phase. Therefore the crystalline phase is not affected.

3.2.3.4 Blends behaviour and miscibility

Five different regions have been suggested during the cellulose acetate plasticization process with the increasing content of plasticizers as shown in a schematic drawing (Fig. 97). Pure CA was described as a polymer formed of short and long chains with a low degree of crystallinity [43]. At low plasticizer content (region n°1), lactate molecules are mixed homogeneously with CA. The polymer amorphous phase is plasticized by the plasticizer. It leads to a decrease in Tg and glassy plateau modulus of the blend with the increasing plasticizer content. Then when the plasticizer content increases (region n°2), a portion of the plasticizer regroups to create a plasticizer rich phase containing short CA chains [47]. At these compositions, blends are not totally miscible. There is a plateau for the main transition of the CA rich phase and for the glassy zone modulus. This assumes that in this phase, the plasticizer content does not increase or only marginally.

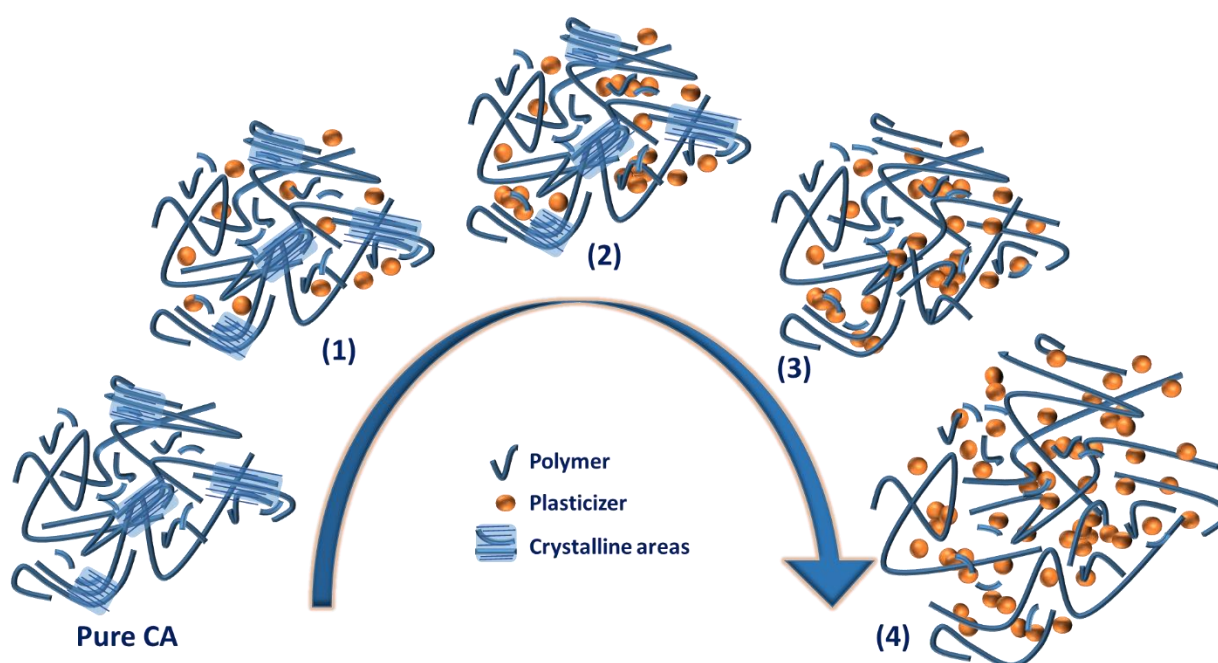


Figure 97: Schematic representation of the behaviour of cellulose acetate with the increasing plasticizer content.

With a higher plasticizer content, a modulus drop was observed and X-ray diffraction analyses have shown a disappearance of crystallinity and more spacing between CA chains, which indicates that the

molecular mobility of the CA rich phase is affected by the plasticizer (region n°3). In a mixture with even more plasticizer (region n°4), the behaviour of the blend is totally different. Short and long CA chains have been dissolved by plasticizer. The structure of the mixture is significantly more open, the plasticizer governs the molecular mobility. A possible interpretation for this behaviour is that the plasticizer rich phase, which is scattered in the CA rich phase, has developed enough to break intermolecular H-bonding. These hydrogen bonds may be at the origin of a closer molecular organization. A high threshold of plasticizer could eliminate them.

3.2.4 Conclusions

Different transitions were detected in plasticized cellulose acetate by dynamical mechanical analyses. A decrease of the glass transition temperature followed by an unmixing of the system, as a function of octanoic acid content, was observed. Structural properties and crystallinity were investigated by X-ray diffraction for a more detailed description of blends. Through the correlation between DMA and WAXS/SAXS results, the plasticizing effect of lactates on cellulose acetate were studied in detail. We interpreted datas and with the help of the literature, it allowed us to highlight five various behaviours with the increasing plasticizer content. With low lactates in blends, only one relaxation transition was detected by DMA. It was identified as α relaxation and its value was close to the Fox predictions. With an increasing amount of lactates, tow relaxations were detected introducing the concept of CA rich phase and plasticizer rich phase. Then, CA/lactates blends became amorphous. On this range of compositions, experimental values were very different from theoretical values predicted by Fox equation. Systems with high lactate content were strongly affected by the plasticizer rich phase. Measured Tg values were equivalent to predictions by the Fox equation.

Acknowledgments:

The authors appreciatively thank the FUI FOR-TUNE, and more particularly Bpi France, the DGE (Directorate General for Enterprise), the Minister for Enterprises, the Auvergne Rhône-Alpes Region, and the FEDER European Funds for their financial support and more particularly Olivier Chaubet from Solvay for the fruitful discussions. The authors also thank RHODIA Acetow for their supply of commercial cellulose acetate and the ICL polymeric NMR service (IMP / CNRS / UMR 5223) for their kind welcome and help. They acknowledge all the project partners.

3.3 Comportement aux grandes déformations et propriétés mécaniques [Article 2]

Extruded cellulose acetate/lactates and acid bio-based blends: rheological characterisation and mechanical properties

Decroix Camille^{1,2*}, Chalamet Yvan¹

¹ Univ Lyon, UJM-Saint-Etienne, CNRS, IMP, UMR 5223, F-42023, SAINT-ETIENNE, France

² Solvay in Axel'One, 87 avenue des Frères Perret CS 70061, F-69192 SAINT-FONS, France

camille.decroix@univ-st-etienne.fr

Keywords: Cellulose acetate, plasticization, viscosity, capillary rheometer, mechanical properties.

ABSTRACT

Three new “eco-friendly” plasticisers have been tested to improve cellulose acetate (CA) processing versus conventional triacetin. Triacetin (TA), ethyl L lactate (ELL), butyl lactate (BL) and octanoic acid (AO) / CA blends were produced with a twin-screw extruder. Thereafter, their rheological and mechanical properties were analysed by the use of a capillary rheometer, an uniaxial tensile test and a Charpy. It has been demonstrated that an increase in the plasticizer content causes a decrease in viscosity and characteristic relaxation times, while simultaneously improving mechanical properties. The studied systems are strong plasticizers of CA; this can permit to adapt the formulation of cellulose acetate mixtures according to the process and the final product desired.

3.3.1 Introduction

For many years now, the use of plastic as main material in diverse applications of everyday life has become unavoidable. Yet, the majority of commonly used plastics come from fossil fuels, having made it a very controversial subject in recent years. In fact, these plastics cause many environmental problems such as the depletion of oil resources as well as the problematic collection and disposal of waste. There is also considerable interest in health impacts that polymer materials can cause; their impact on endocrine disruption has been particularly discussed [121]. If we add to that an increase in

the prices of the raw material and consumers demand for new environmentally friendly products, polymers produced by renewable resources seem to be a very important topic for the future.

Cellulose acetate is the main derivative from cellulose. It is a biopolymer produced by the esterification of cellulose, whose hydroxyl groups in native cellulose are replaced by acetyl groups [111]. Cellulose used for its production comes from bio-based materials such as wood, cotton, recycled paper and sugarcane [4], [122]–[124]. Besides, the literature also reports the potentially biodegradable character of CA [125]. Industrially, its most used degree of substitution (DS) is 2.45. At this DS, unlike other derivatives, melting temperature is not superior to decomposition temperature but both are very close to each other [30]. It is also noted that CA have a high glass transition temperature (T_g). Consequently, CA cannot be melt-processed and requires the addition of plasticizers during the process, especially to reduce its T_g and improve the flexibility of the blends. Indeed, the presence of plasticizers or other additives in CA mixture sorely affects molecular interactions such as thermal and mechanical behaviors [33], [37], [112], [126].

Traditionally, the industrial plasticization of cellulose acetate has been achieved by the addition of phthalate esters (with diethyl phthalate for example). Its long-term use is now for it is described as a potential threat to health [122].

This work studies the rheological and mechanical properties of mixtures made with “green” plasticizers, which seems to be more appropriate for biopolymer formulations [33]. Their ability to improve processing and expand the mechanical properties of the final product will be discussed below and compared to values obtained with triacetin, an “eco-friendly” plasticizer well known in the literature [48], [105], [110], [122], [127].

3.3.2 Materials

CA was supplied by Acetow GmbH (Freiburg, Germany). The DS of CA was 2.45, i.e. combined acetic acid \approx 55.63%. Ethyl L lactate \geq 98%, food grade (FG) (CAS No.: 687-47-8), butyl Lactate \geq 97%, FG (CAS No.: 34451-19-9) and octanoic acid \geq 98%, FG (CAS No.:124-07-2) were purchased from SIGMA-ALDRICH. Triacetin \geq 99.5% was produced by Lanxess.

^1H NMR analysis solvents acetone d_6 and pyrrole (purity \geq 99%) were both supplied by Acros Organics.

3.3.3 Experimental procedure

3.3.3.1 Preparation of CA / plasticizer samples

Cellulose acetate powder was dried for 72 hours under vacuum at 70 ° C before the extrusion process. The compounds were composed of 20 and 40 weight percent of plasticizer. The blends were produced via a corotative twin-screw extruder Cleextral BC 21 with screw speed of 100rpm at a feeding rate of

2Kg/h, with a barrel composed of 10 independently heated zones. Cellulose acetate powder was inserted in zone 1 using a weight feeder and the liquid plasticizer was injected by a volumetric pump in zone 2. A water-cooling bath and a granulator were used to cool and cut rods.

3.3.3.2 NMR Spectroscopic Measurements

The exact plasticizer content of each samples was measured by ^1H NMR. Analyses were performed by a Bruker Advance III spectrometer working at 400 MHz equipped with a 5 mm multinuclear broadband probe (BBFO+) with z-gradient coil. 60 to 80 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ of sample were added in acetone d_6 and 1/3 of the sample weight was added in pyrrol. The analysis was performed at 298K.

3.3.3.3 Capillary rheometer

Shear viscosity measurements were conducted using a Twin Bore Rosand Rh-2000. Only one bore was used with a 64 MPa pressure transducer. The capillary rheometer is constituted of a piston and a die of 10 or 20 mm in length with an internal diameter of 1mm. Each blend was tested with both dies at three different temperatures. Material feeding was done at room temperature. Then, the piston was moved into the bore and the material was brought to the desired temperature. A first pre-compression was done and the molten polymer was left to relax near to zero pressure. Finally, Bagley and Rabinovitch corrections were applied on experimental data and time-temperature superpositions were performed.

3.3.3.4 Mechanical analysis

Uniaxial tensile testing measurements were performed at room temperature using a Shimatzu autograph AGS-X, at a crosshead speed of $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ with a distance of 50 mm between grips. Dog-bone-type specimens (width = 5 mm, thickness = 2 mm) were injected after being previously conditioned for 60 h under a relative humidity of 30 %.

The impact strength was measured with a Charpy (CEAST resil impactor junior) at room temperature using rectangular test specimens ($80 \times 10 \times 40$ mm). Samples were also injected and conditioned under the same relative humidity percentage.

For each mechanical analysis, 20 samples were tested. The values presented are an average of these 20 tests. Samples were analysed with an average temperature fluctuation of 19 ± 2 °C, seeing that temperature has a strong impact on the mechanical properties [128].

3.3.4 Results and discussion

3.3.4.1 Rheological characterisation

In the literature, there is still very little work on the study of the viscoelastic melt behaviour of plasticized cellulose acetate. As a result, there is even less work on triacetin or other “eco-friendly”

plasticisers. *Erdmann R. and al.* [51] have studied two types of externally plasticized cellulose acetate with triacetin and triethyl citrate. They observed rheofluidifying behaviour and an increase of the mobility and the flexibility of the chains with the increasing temperature.

Zepnik S. and al. [50] put forward the decrease of viscosity and the promotion of disentanglement of CA chains with the increasing plasticizer content in the blend.

By the study of systems plasticized with triacetin and diethyl phthalate, *X. Dreux and al.* [105] have shown that the rheological behaviour of plasticized cellulose acetate in the molten state is mainly led by strong intermolecular interactions that remain at high temperature and even despite the presence of plasticizer.

The viscoelastic behaviours of cellulose acetate / plasticizer blends were analyzed in this section.

- **Viscosity at iso-distance from glass transition**

Polymers containing around 20 wt% and 40 wt% of plasticizers were studied at different temperature ranges to obtain master curves. Tests were carried out at the same distance from T_g in order to compare the different blends in similar mobility states. T_g+100 was chosen as a reference temperature to compare the viscosity with different contents for the same plasticizer but also to compare different plasticizers at similar compositions, except for triacetin which was carried out at T_g + 130 °C because blends did not flow into the capillary at a lower temperature. Other mixtures could not be analyzed at such high temperatures because of the boiling temperatures of plasticizers. Blends with around 40 wt% of ELL, BL and AO were brown in appearance, which can be attributed to degradation, and swelled after tests at T_g+130°C. Only mixtures with 20 wt% could be tested at this temperature.

For blends with 22wt% and 38.8 wt% of triacetin presented in Fig. 98, reference temperatures are respectively 195°C (T_{g22TA}=65°C) and 150°C (T_{g38.8TA}=20°C). Cellulose acetate systems plasticized with 21.3 wt% and 34.4 wt% of ethyl lactate both have a T_g at 65°C, so their master curves were plotted at 165°C. It is the same for systems plasticized with butyl lactate, which also have a reference temperature at 165°C. CA/AO blends containing 24.9 wt% and 34.5 wt% of octanoic acid have respectively 65 and 75°C as T_g, so main curves were drawn at 165 and 175°C.

The “Carreau–Yasuda-equation” [106] was used as model to describe viscosity functions over a wide range of shear rates. Indeed, it allows the description of viscosity functions from the Newtonian to the shear thinning regime.

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{(n-1)/a} \quad \text{Equation 20}$$

With: η_{∞} the infinite shear rate viscosity

η_0 the zero-shear rate viscosity

λ the characteristic time

$\dot{\gamma}$ the shear-rate

"a" the width of transition

(n-1) the slope in the thinning regime

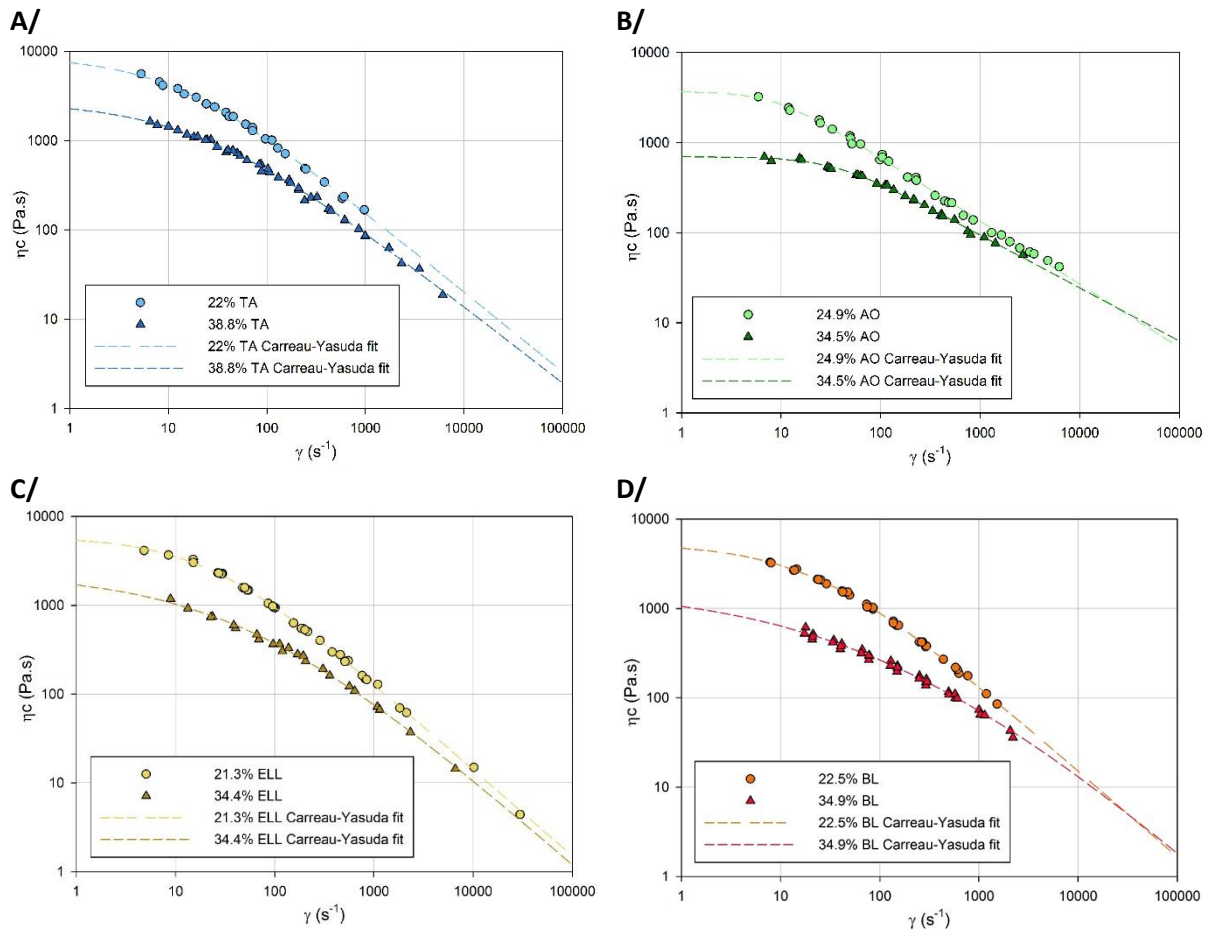


Figure 98 : Viscosity as a function of shear rate for (A) CA/TA (B) CA/AO (C) CA/ELL and (D) CA/BL blends. Lines indicate the fit to the Carreau-Yasuda model. At T_g+100 (except TA at $T_g+130^\circ\text{C}$).

	η_0 (Pa.s)	λ (s ⁻¹)	a	n	E_a (kJ.mol ⁻¹)
22% TA	8850	0,089	0,773	0,104	113
21,3% ELL	5879	0,049	0,847	0,028	135
22,5% BL	5386	0,043	0,732	0,033	93
24,9% AO	3711	0,111	1,678	0,297	235
38,8% TA	2770	0,045	0,616	0,138	90
34,4% ELL	2322	0,019	0,468	0,010	105
34,9% BL	1753	0,007	0,342	0,010	80
34,5% AO	698	0,029	1,522	0,410	86

Table 15 : Calculated values of zero-shear rate viscosity and characteristic time for CA/TA, CA/ELL, CA/BL, CA/AO blends with plasticizer obtained by Carreau-Yasuda modelling, and activation energies. At T_g+100 (except TA at $T_g+130^\circ\text{C}$).

After a first quick observation of Fig.98, it is possible to highlight a rheofluidifying behaviour for all four plasticizers.

The viscoelastic behaviour of cellulose acetate plasticized system at iso-distance from the glass transition seem to be greatly affected by the variation in plasticizer content.

As it is possible to know after Carreau-Yassuda modelling, values of zero-shear rate viscosity and characteristic time calculated for the four plasticizers decrease with the increasing plasticizer content.

A decrease in Newtonian viscosity that has been observed may be related to the decrease in inter-chain interactions; indeed hydrogen bonds are overriding in cellulose acetate. The plasticizer thus decreases the viscosity, which will facilitate its flow and implementation by molten processes.[34], [129]

A decrease in characteristic relaxation time with the increasing plasticizer content could be expected because the presence of plasticizer facilitates the relaxation mechanism of the polymer chains.[105] This reduction of characteristic relaxation times of the polymer chains with the addition of plasticizers during the melting process has been reported in the literature. A faster return to the equilibrium state allows a production rate increase [42].

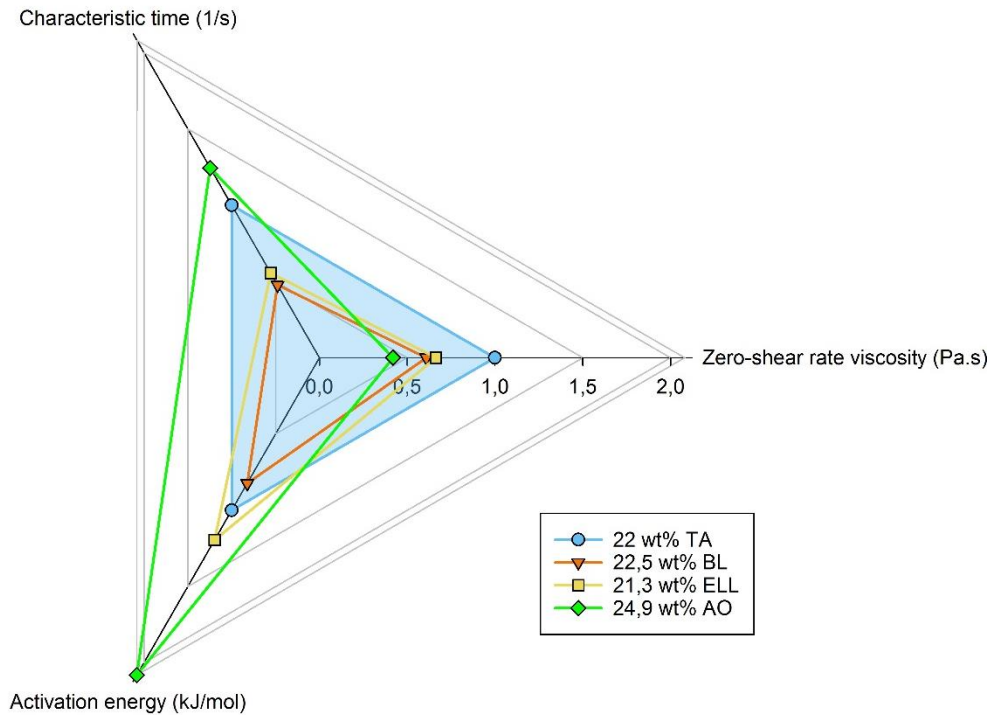


Figure 99: Comparison of calculated values of zero-shear rate viscosity and characteristic time obtained by Carreau-Yasuda modelling and activation energies calculated by Arrhenius for CA/TA, CA/ELL, CA/BL, CA/AO blends with around 20 wt% of plasticiser. At T_g+100 (except TA at $T_g+130^\circ\text{C}$).

For systems containing 20 wt% plasticizers (Fig. 99), lactates have lower η_0 and λ . With octanoic acid the lowest viscosities were observed. From 24.9 wt% to 34.6 wt% the newtonian viscosity was divided by more than five, it is also the biggest drop observed for the zero-shear rate viscosity with the increasing content of plasticizer. Characteristic relaxation time are higher for blends with about 20wt% AO than for blends with 20wt% triacetin. However, it decreases more strongly with the increase in plasticizer rate.

As can be observed in Fig. 100, in the case of lactates and more particularly for butyl lactate, the λ values that were obtained are the shortest. With 34.9 wt% of BL the relaxation mechanism of the polymer chains occurs almost six times as fast as than with 38.8 wt% of TA. The viscosity values are also lower than for triacetin at similar contents.

For about 40 wt% of plasticizer the values of characteristic time and zero-shear rate of the new studied systems are lower than those of the TA reference and activation energies are equal in value.

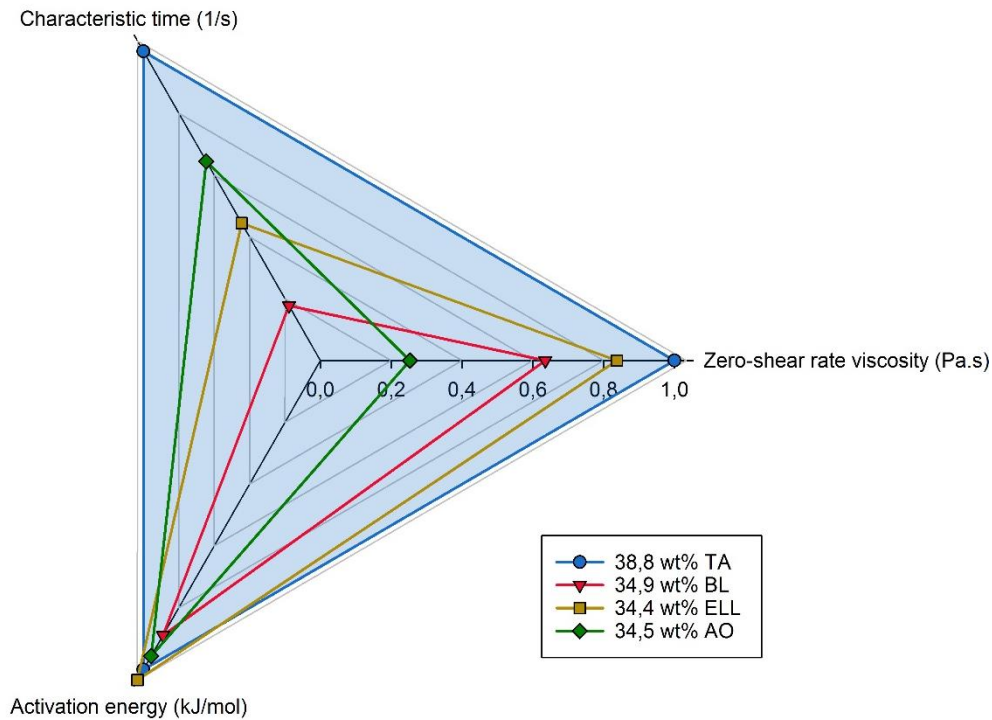


Figure 100 : Comparison of calculated values of zero-shear rate viscosity and characteristic time obtained by Carreau-Yasuda modelling and activation energies calculated by Arrhenius for CA/TA, CA/ELL, CA/BL, CA/AO blends with around 40 wt% of plasticiser. At Tg+100 (except TA at Tg+130°C).

- **Comparison of activation energies**

Activation energy (E_a) was examined according to the content and type of plasticizer. It was determined using the horizontal translation factor a_T obtained with the time-temperature superposition and the Arrhenius equation [105].

$$a_T = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad \text{Equation 21}$$

With $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ the universal gases constant.

Activation energies were calculated at Tg+100 for lactates and octanoic acid and at Tg+130 for triacetin, for reasons previously discussed in the section “Viscosity at iso-distance from the glass transition”.

It has been observed that the higher the obtained activation energy, the more the viscosity of the polymer varied with temperature. At iso-distance from the Tg a decrease in E_a is observed with the increase of the plasticizer content.

The viscosity of the mixture containing about 20 wt% octanoic acid is very sensitive to temperature. The viscosity of cellulose acetate / ethyl lactate systems was little more affected by temperature than blends with triacetin. Mixtures containing around 40 wt% of plasticizers have an activation energy between 80 and 90 kJ.mol⁻¹; these are the lowest values obtained. These blends seem to be the most suitable for melt processing, because temperature variations during the process will affect the viscosity of the mixture less, so that, the process will be steadier and less sensitive.

- **Viscosity at iso-temperature, iso-distance from T_g and plasticisers content**

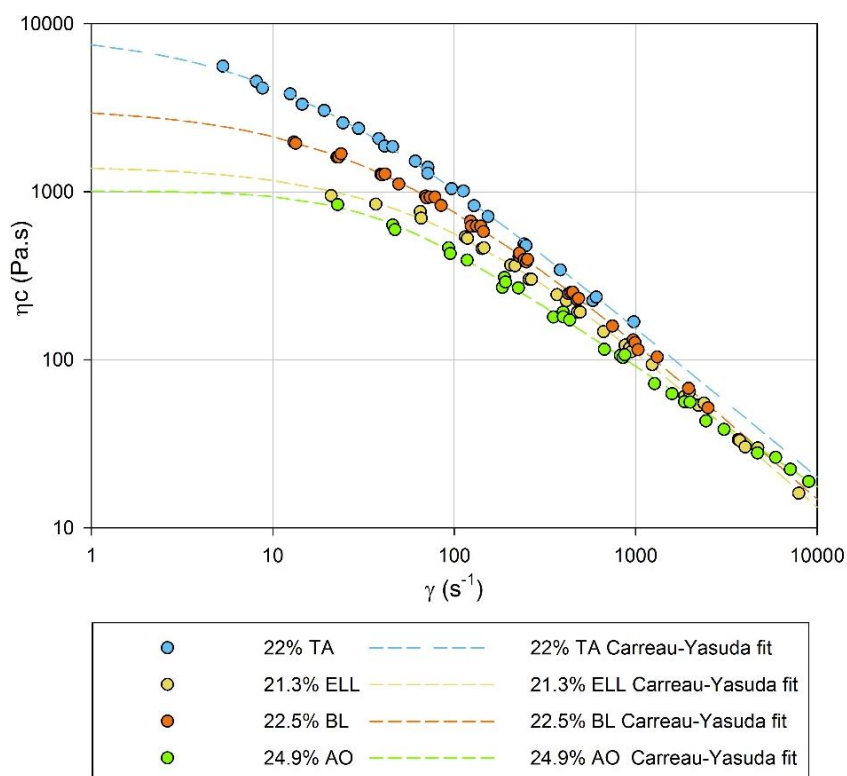


Figure 101 : Viscosity as a function of shear rate for all CA blends with around 20 wt% of plasticizer. Lines indicate the fit to the Carreau-Yasuda model. At 195°C ie. T_g+130.

For blends containing about 20 wt% of plasticizers, 195°C was chosen as reference temperature to compare the effect of the plasticizer type. At this temperature, the master curves are compared to iso-temperature but also at iso-distance from glass transition (as a reminder, these blends have a T_g equal to 65°C and 195 ° C corresponds to T_g+130). Viscosity is therefore analysed at the same temperature and with the same state of molecular mobility for blends containing all between 21 and 25 wt% of plasticisers.

	η_0 (Pa.s)		λ (s ⁻¹)	
22% TA	8850		0,089	
21,3% ELL	1430	÷6,2	0,012	÷7,4
22,5% BL	3200	÷2,8	0,026	÷3,4
24,9% AO	1010	÷8,8	0,028	÷3,2




Table 16 : Calculated values of zero-shear rate viscosity and characteristic time for CA/TA, CA/ELL, CA/BL, CA/AO blends with 20 wt% of plasticizer obtained by Carreau-Yasuda modelling. At 195°C ie. T_g+130.

As for the previous main curves, the results were fitted by the Carreau-Yassuda model. The parameters of zero-shear rate viscosity and characteristic time obtained are listed in table 16.

Compared to triacetin, plasticization using lactates and octanoic acid facilitates chain relaxation mechanisms, especially for AO whose characteristic time is more than seven times shorter than λ_{TA} . Lower viscosities was also observed for acid and lactates at low shear rates $\eta_{AO} < \eta_{ELL} < \eta_{BL} < \eta_{TA}$. However, values of viscosity are closer at higher shear rates.

Plasticisation of CA with lactates (BL and ELL) and octanoic acid seemed to be more effective than systems with triacetin. As a reminder, all the blends were obtained by twin-screw extrusion, so their viscosity was compatible with a molten process.

3.3.4.2 Mechanical properties of the systems

The addition of one plasticizer in the mixture causes an increase in the free volume. The higher the content introduced, the more the polymer chains can re-arrange themselves under the effect of mechanical solicitations. In other words, the plasticizer allows the dissipation of the applied stresses [126]. According to the literature, with plasticizers concentrations between 20 and 40%, it is possible to obtain a plasticized cellulose acetate allowing many applications while limiting losses by migration and therefore keeping interesting properties for long-term use [48], [122].

As can be read in table 17, the increase in the plasticizer concentration leads to an increase in elongation at break (Ar) and a decrease in the Young's modulus (E). This could be predictable because the plasticization must increase the flexibility of the chains and lead to a decrease of stiffness.

	26.8 %	22.4 %	16.0 %	21.3 %	35.5 %	33.7 %	32.7 %	39.1 %
	TA	BL	ELL	AO	TA	BL	ELL	AO
Charpy (kJ.m ⁻²)	15	40	29	43	66	71	55	56
Elongation at break (%)	7,4	7,0	5,9	8,0	14,9	12,8	4,9	10,5
Young's modulus (MPa)	1780	2340	2730	1720	1010	820	1560	1060
Stress at break (MPa)	40	54	81	41	19	12	19	19
Maximum stress (MPa)	41	56	84	45	20	17	28	22

Table 17 : Average of results of the twenty mechanical tests carried out on blends CA/plasticiser.

A comparison to similar plasticizer contents makes it possible to compare the effectiveness of the three new plasticizers with triacetin.

The measurements are in agreement with the values of the literature. Indeed *Quintana R. and al.*[49] have found similar Young modulus ($E = 1712$ MPa) for a mixture with 20 wt% triacetin made with an internal mixer and a hydraulic press. *Phuong V.T. and al.* [122] have obtained similar elongation at break for blends with 20 wt % and 30 % wt of triacetin processed with a mini twin-screw and extruder and injection molding (respectively 8.3 and 11.6%).

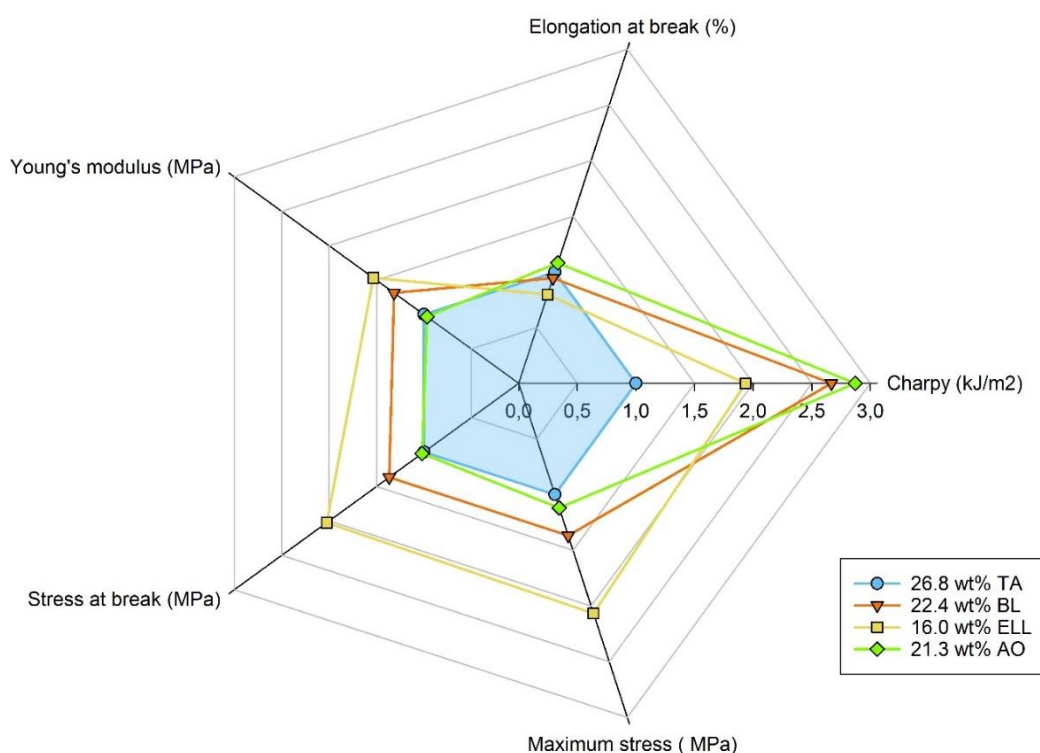


Figure 102 : Comparison of mechanicals properties for CA/TA, CA/ELL, CA/BL, CA/AO blends with around 20 wt% of plasticiser. At 19 ± 2 °C and 30% HR.

All CA/plasticizers systems have a high Young's modulus; the high rigidity of cellulose acetate blends is caused by intramolecular hydrogen bonds.

Ethy lactate-based blends have the highest Young Modulus and the lowest elongation at break, so those are the most rigid and ductile mixtures.

At approximately 20 wt% of plasticizers, the tensile properties of octanoic acid and triacetin are comparable: the values of E are the lowest and Ar the highest. These are the most flexible and malleable CA/plasticizers blends. This reflects an increase in the capacity of the material to deform without breaking. Systems containing 22.4 wt% butyl lactate are also malleable but more rigid.

At around 20 wt% of plasticizers, charpy impact strength is much higher for the new plasticizers tested in this work. In the case of octanoic acid, the impact strength is three times as high as that of triacetin. At 40 wt% of plasticizer the values become similar.

For cellulose acetate systems with 40 wt% plasticizer, the Young's modulus values that have been observed are low (from 820 to 1060Mpa). The resulting mixtures are more flexible, especially in the case of butyl lactate where E=820 MPa.

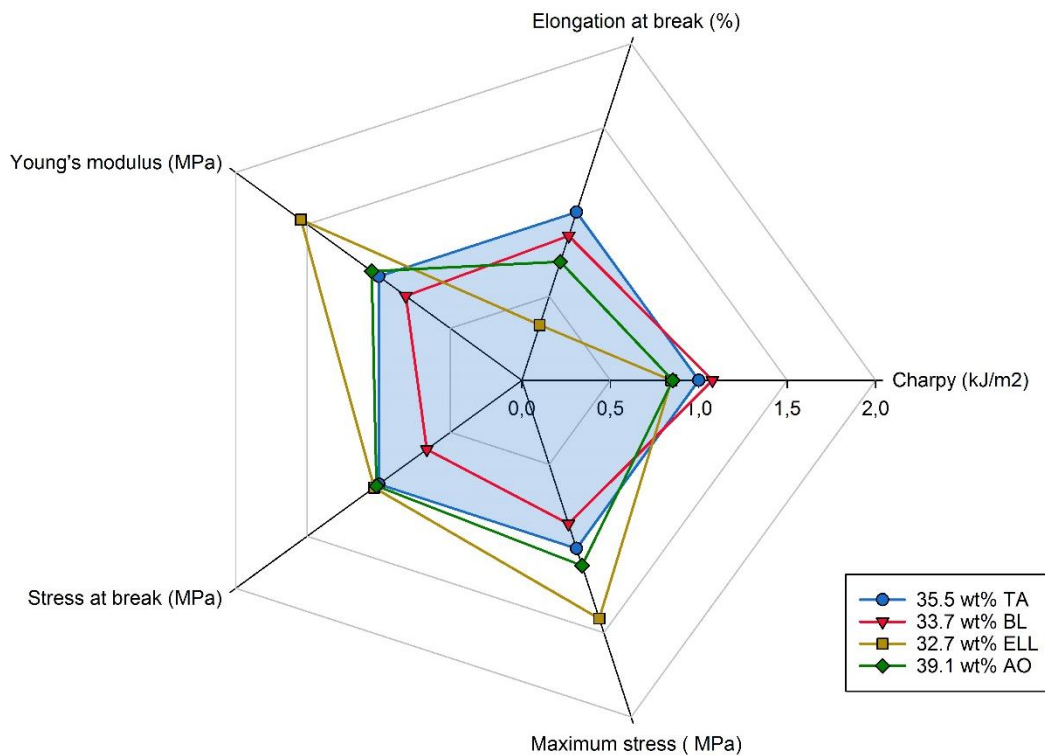


Figure 103 : Comparison of mechanicals properties for CA/TA, CA/ELL, CA/BL, CA/AO blends with around 40 wt% of plasticiser. At 19 ± 2 °C and 30% HR.

For triacetin-based blends, an increase of 10 wt% of plasticizer results in a fourfold increase of the impact strength. Similar values are found with ethyl lactate. In the case of octanoic acid, very small variations in values are observed even when the content is doubled. The impact strength of the AO plasticized systems is less impacted by the variation of plasticizer content from 20 to 40 wt%. In other

words, the mechanical properties of the blend will be less dependent on the dosage variations that may appear during the process.

O.A. Fridman and A.V. Sorokina [48] showed that increasing plasticizer content in the blends leads to an increase in impact resistance and elongation at break, accompanied by a drop in tensile strength for current systems such as diethyl phthalate. Systems presented in these works behave similarly.

3.3.5 Conclusions

Plasticized cellulose acetates have been prepared with three new “eco-friendly” plasticizers and compared to triacetin systems. These blends seem to be interesting from rheological and mechanical points of view.

By increasing the plasticizer content, a decrease for λ and η was observed. The lowest viscosity was obtained with octanoic acid while the shortest characteristic times were obtained with lactates. The activation energies of the blends, with 40 wt% of these new plasticizers, were also comparable to triacetin. In other words, their viscosities vary in similar ways with temperature.

It was demonstrated that with 40 wt% of plasticizers the new systems had a more important plasticizing effect than with triacetin.

Plasticization also caused a decrease in the Young's modulus, an increase in elongation at break and resistance to impact.

Various mechanical properties were highlighted. Especially in the case of ELL, which is rigid and ductile. With 20% by weight of plasticizer, impact properties of lactates stood out.

This study made it possible to demonstrate the plasticizing effect of three new "eco-friendly" systems whose rheological and mechanical properties present many differences. This may make it possible to adapt the formulation of cellulose acetate blends according to the shaping process and the product's end use.

Acknowledgments:

The authors would like to thank to the FUI FOR-TUNE, as well as Bpi France, the DGE (Directorate General for Enterprise), the Ministry for Enterprises, the region Auvergne Rhône Alpes, and the FEDER European funds, for the financial support and more particularly Caroll Vergelati and Olivier Chaubet from Solvay for the fruitful discussions. The authors also thank RHODIA Acetow for their supply of commercial cellulose acetate, the ICL polymeric NMR service (IMP / CNRS / UMR 5223) for their warm welcome and help, and Cyril Benoit from IMP St Etienne for his help in injecting samples. They acknowledge all the project partners.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, le comportement des mélanges d'acétate de cellulose plastifiés externes a été étudié.

Dans un premier temps, l'étude des différentes températures de relaxations, de la cristallinité et de l'organisation moléculaire a été réalisée par DMA et par diffraction des rayons X. Les informations thermomécaniques et structurales des mélanges plastifiés ont pu être mises en relation, afin d'appréhender les valeurs particulières de Tg obtenues et d'étudier la miscibilité des deux composants. Cela a permis de suggérer une représentation schématique du comportement de l'acétate de cellulose avec l'augmentation du taux de plastifiant.

Avec de faibles taux de plastifiant, le mélange est miscible et une forte diminution de la Tg est observée. En augmentant cette quantité, le concept de phase riche en CA et de phase riche en plastifiant est introduit. Puis, s'en suit une perte de cristallinité. Pour les systèmes fortement plastifiés, une organisation moléculaire plus « ouverte » et des baisses de Tg sont également constatées.

Par la suite, les propriétés rhéologiques et mécaniques de ces mélanges ont été analysées à l'aide d'un rhéomètre capillaire, d'un test de traction et d'un choc Charpy. Elles ont été comparées aux valeurs obtenues avec un plastifiant « écologique » conventionnel ; la triacétine. Il a été démontré qu'une augmentation du taux de plastifiant entraînait une diminution de la viscosité et du temps de relaxation, ainsi qu'une amélioration des propriétés mécaniques (diminution du module de Young, une augmentation de l'allongement à la rupture et de la résistance aux chocs).

L'effet plastifiant des systèmes étudiés, s'est avéré plus important que celui de la triacétine dans certain cas, cela peut permettre d'adapter la formulation des mélanges d'acétate de cellulose en fonction du processus de transformation et de l'utilisation finale du produit.

CHAPITRE 4 – Réactions modèles du greffage

4.1	Introduction.....	134
4.2	Réactions modèles sur un alcool secondaire	135
4.2.1	Estérification en présence de l'acide octanoïque	135
4.2.1.1	Réaction équilibrée sans catalyseur	135
4.2.1.2	Réaction équilibrée avec catalyseur.....	136
4.2.1.3	Réaction avec extraction d'un produit et catalyseur	136
4.2.1.4	Modélisation.....	137
	• Estérification équilibrée sans catalyseur	137
	• Estérification avec extraction d'un produit et catalyseur	139
4.2.1.5	Extrapolation	141
4.2.2	Trans-estérification en présence de lactates [Article 3].....	142
4.2.2.1	Introduction.....	142
4.2.2.2	Materials & methods.....	143
	• Materials and procedure.....	143
	• Sampling and analysis.....	144
4.2.2.3	Results and discussion.....	145
	• Effect of catalysts	145
	• Effect of reaction temperature	146
	• Formation of lactate dimers.....	148
4.2.2.4	Conclusions.....	149
4.3	Réactions modèles sur les fonctions acétyles	149
4.3.1	Trans-estérification en présence de l'acide octanoïque	149
4.3.2	Trans-estérification en présence de lactates	150
4.4	Conclusion	151

4.1 Introduction

Le chapitre précédent consisté à étudier de la plastification externe de l'acétate de cellulose par les lactates et l'acide octanoïque. Il a été démontré que ces systèmes sont des plastifiants efficaces de l'acétate de cellulose.

Ce chapitre a pour but d'établir si ces molécules peuvent également réagir avec les fonctions que l'on trouverait sur la chaîne d'acétate de cellulose. Pour cela nous utiliserons des molécules modèles tels que le cyclohexanol et l'acétate de cyclohexyle simulant respectivement la réactivité d'un alcool secondaire et d'une fonction acétyle. Le suivi cinétique de la réaction entre les molécules modèles et les plastifiants sera réalisé par RMN du proton.

Aux termes de cette étude, les possibilités de réaction entre les trois plastifiants étudiés et les fonctions alcools ou acétyles de la matrice polymère selon des facteurs telles que la présence de catalyseur et la température seront établies. L'utilisation de molécules, qui sont à la fois plastifiant de l'acétate de cellulose et susceptibles de réagir avec les différentes fonctions présentes sur sa macromolécule, permettra de s'affranchir d'un plastifiant transitoire lors de l'étape d'extrusion réactive. Nous parlerons alors de « plastifiants réactifs ».

En effet, comme cela a été décrit précédemment, l'extrusion de l'acétate de cellulose sans molécules aidant au procédé est impossible. L'objectif de ces travaux de thèse étant de modifier chimiquement par greffage le polymère en extrusion, cela ne peut être que réalisé en présence de plastifiant. Utiliser une seule et même molécule pour réaliser la plastification et le greffage :

- Limite la possibilité de réactions secondaires parasites.
- Augmente les possibilités de greffage ; les interactions polymère / plastifiant peuvent encombrer les fonctions susceptibles de réagir.
- Permet de travailler en masse (pas de dilutions des chaînes dans un solvant plastifiant transitoire).
- Limite le nombre de composés libres à extraire en fin de procédé pour « purifier » la matière.

Les fonctions hydroxyles présentes sur les chaînes d'acétate de cellulose sont à l'origine du fort réseau de liaisons-H inter et intra-moléculaires qui est un frein à la transformation par voie fondue de la matière. Ce sont donc ces fonctions qu'il faudra faire réagir de manière préférentielle lors du greffage.

4.2 Réactions modèles sur un alcool secondaire

Ces réactions modèles sont réalisées en utilisant le cyclohexanol comme synthon afin de simuler la réactivité des groupes hydroxyles présents sur l'acétate de cellulose.

4.2.1 Estérification en présence de l'acide octanoïque

Dans cette partie, nous allons suivre le rendement de la réaction d'estérification qui a lieu entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque. Le protocole de réaction est décrit en « 2.2.2 Réactions modèles illustrant le greffage ».



Figure 104 : Réaction d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque. $T=80, 100, 120$ ou 140°C .

Il est important de rappeler que les réactions d'estérification sont équilibrées et athermiques [54]. Autrement dit le rendement maximum de la réaction est indépendant de la température. Dans le cas d'un alcool secondaire le rendement maximum de la réaction est de 60%.

4.2.1.1 Réaction équilibrée sans catalyseur

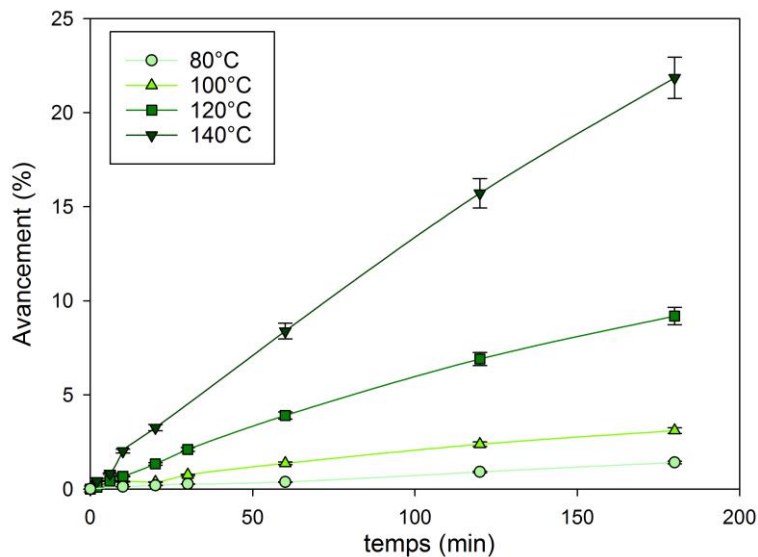


Figure 105 : Rendement de la réaction d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque en fonction du temps à différentes températures.

Dans un premier temps le rendement de la réaction a été suivi en fonction du temps, à plusieurs températures et sans ajout de catalyseur (Fig. 105). A 80°C et à 100°C , la cinétique de réaction est relativement lente, l'avancement n'atteint pas 5% après 3h de réaction. La cinétique de réaction est

cependant grandement accélérée avec l'augmentation de la température ; l'avancement est supérieur à 20% au bout de 3h à 140°C.

L'utilisation d'un catalyseur acide a été suggéré afin d'accélérer la cinétique de réaction, c'est pourquoi 0.01 équivalents d'acide chlorhydrique (HCl) ont été ajoutés (Fig. 106).

4.2.1.2 Réaction équilibrée avec catalyseur

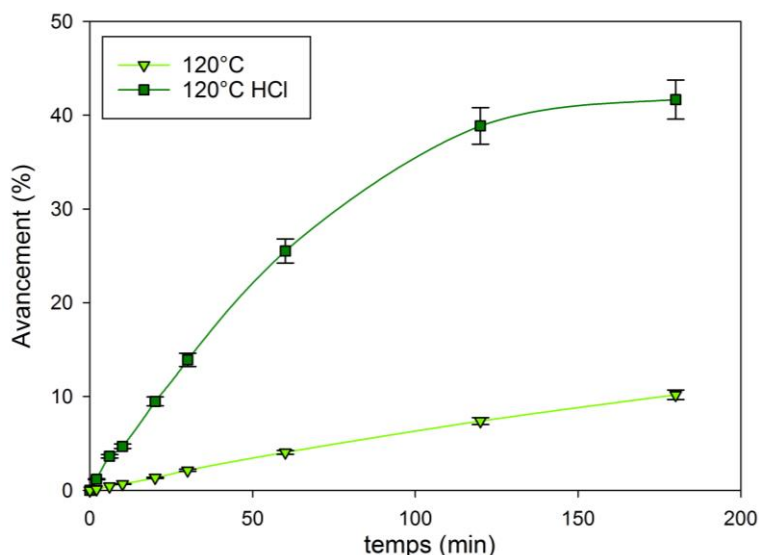


Figure 106 : Rendement de la réaction d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque en présence d'HCl en fonction du temps à 120°C.

Avec ajout de HCl, à 120°C le rendement a été multiplié par 4 après 3h de réaction. Il est passé de 10 à 41%. Une première constatation peut donc être faite : l'augmentation de la température accélère la cinétique et HCl est un catalyseur efficace à la réaction.

La question suivante s'est alors posée : quel pourrait être l'avancement avec catalyseur et extraction d'un produit ?

Extraire un produit permettrait de décaler le rendement de la réaction dans le sens direct.

4.2.1.3 Réaction avec extraction d'un produit et catalyseur

Pour ce faire, un tamis moléculaire de 3 Å a été ajouté au mélange réactionnel. En effet, une taille de pore de 3 Å permet l'adsorption de petites molécules telles que NH₃ et H₂O. La réaction n'a pu être suivie que pendant 30 min, au-delà le tamis moléculaire était détérioré par l'agitation.

Les résultats sont présentés dans la figure 107. Des valeurs d'avancements plus élevées que précédemment ont été trouvées. Après 10min de réaction à 140°C sans catalyseur l'avancement était de 2%, en présence de HCl il était de 4.7%, et il est de 14.2% en ajoutant le tamis moléculaire.

Les temps de séjours étant relativement courts lors du procédé d'extrusion réactive, il semble favorable pour le greffage d'utiliser du HCl et une configuration de machine permettant le dégazage de l'eau formée.

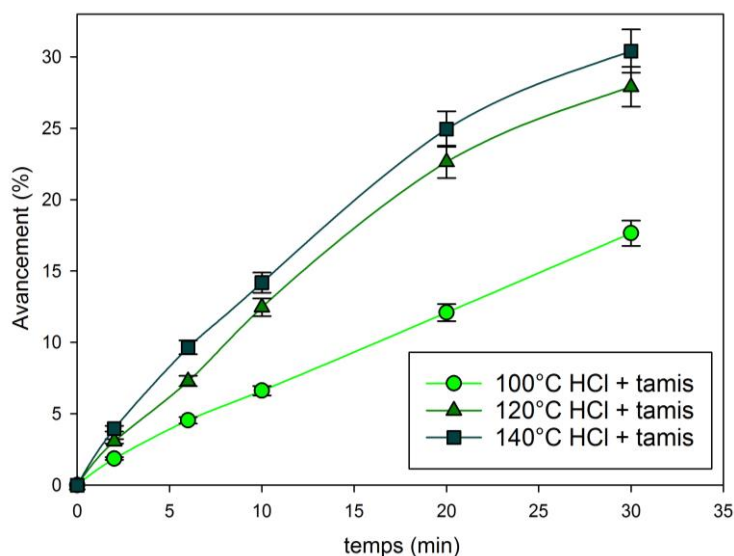


Figure 107 : Rendement de la réaction d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque en présence d'HCl et d'un tamis moléculaire de 3 Å en fonction du temps à différentes températures.

Il est proposé d'établir un modèle cinétique pour la réaction de greffage de l'acide octanoïque sur le cyclohexanol. Cela permettra d'extrapoler les résultats obtenus dans les conditions d'extrusion.

4.2.1.4 Modélisation

- **Estérification équilibrée sans catalyseur**

Dans le cas d'un système équilibré sans catalyseur, la réaction peut également être écrite comme suit :

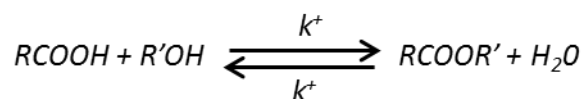


Figure 108 : Réaction équilibrée d'estérification sans catalyseur.

Essayons de suivre ces réactions avec un modèle d'ordre 2 :

$$v = \frac{d[R'OH]}{dt} = \frac{d[RCOOH]}{dt} = -k^+[R'OH][RCOOH] + k^-[H_2O][RCOOR'] \quad \text{Équation 22}$$

Avec : v la vitesse de réaction

$[X]$ la concentration en X à l'instant t

k^+ et k^- les constantes de vitesse dans le sens direct et indirect de la réaction

En posant :

$$\begin{aligned} x &= [R'OH] - [R'OH]_{eq} = [RCOOH] - [RCOOH]_{eq} = -[H_2O] + [H_2O]_{eq} \\ &= -[RCOOR'] + [RCOOR']_{eq} \end{aligned} \quad \text{Équation 23}$$

Avec : $[X]_{eq}$ la concentration en X à l'équilibre

On obtient :

$$\frac{dx}{dt} = -\left(k^+([R'OH]_{eq} + [RCOOH]_{eq}) + k^-([H_2O]_{eq} + [RCOOR']_{eq})\right) x = -K_{eff} x \quad \text{Équation 24}$$

Avec : K_{eff} la constante de vitesse effective de la réaction

Après intégration, l'équation 24 devient:

$$\ln \frac{x_t}{x_0} = -K_{eff} t \quad \text{Équation 25}$$

En traçant $\ln \frac{x_t}{x_0}$ en fonction du temps, on obtient une droite de pente $-K_{eff}$.

Il est ensuite possible d'appliquer une loi d'Arrhenius du type $K_{eff} = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$ pour déterminer l'énergie d'activation du système.

Afin de déterminer k^+ et k^- , la constante d'équilibre thermodynamique doit être introduite.

$$K_{eq} = \frac{([R'OH]_0 - [R'OH]_{eq})^2}{[R'OH]_{eq}^2} \quad \text{Équation 26}$$

Avec : $[X]_0$ la concentration en X à t=0

K_{eq} la constante d'équilibre

On obtient d'après les équations 24 et 26 :

$$k^- = \frac{K_{eff}}{K_{eq}[R'OH]_{eq}^2 + ([R'OH]_0 - [R'OH]_{eq})^2} \quad \text{Équation 27}$$

$$k^+ = K_{eq} k^- \quad \text{Équation 28}$$

Connaissant l'énergie d'activation ainsi que les constantes k^+ et k^- à des températures données, il est possible de déterminer k^+ et k^- à une température T. A cette température T, x peut-être déterminé à tous temps t avec l'équation suivante (issu de l'équation 25) :

$$[R'OH] = (x)_t + [R'OH]_{eq} = (x)_0 e^{(-K_{eff}t)} + [R'OH]_{eq} \quad \text{Équation 29}$$

L'énergie d'activation de la réaction équilibrée d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque sans catalyseur est de 72 kJ.mol^{-1} .

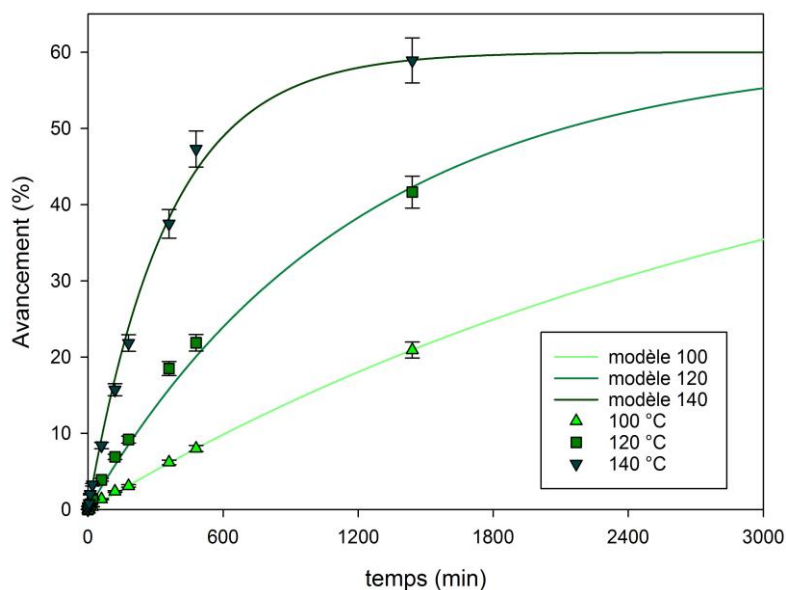


Figure 109 : Vérification de la modélisation pour la réaction équilibrée d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque.

Comme il est possible de le voir sur la figure 109, le modèle cinétique proposé correspond avec les valeurs expérimentales obtenues précédemment. Nous pourrions donc l'extrapoler à des températures plus élevées, compatibles avec un procédé d'extrusion réactive. Ces températures plus élevées n'ont pas été réalisées expérimentalement à cause des points d'ébullition des réactifs et plus particulièrement celui du cyclohexanol qui est de 160°C.

- **Estérification avec extraction d'un produit et catalyseur**

Dans le but d'améliorer la cinétique et le rendement maximal de la réaction, cette dernière a été réalisée avec extraction de l'eau formée et ajout d'un catalyseur acide. La réaction peut être décrite comme suit :

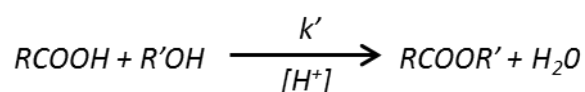


Figure 110 : Réaction d'estérification avec catalyseur et extraction d'un produit.

Essayons de suivre ces réactions avec un modèle d'ordre 2 :

$$v = \frac{d[R'OH]}{dt} = \frac{d[RCOOH]}{dt} = k'[H^+][R'OH][RCOOH] = K[R'OH][RCOOH] \quad \text{Équation 30}$$

Nous travaillons en conditions stœchiométriques d'où $[R'OH][RCOOH] = [R'OH]^2$, après intégration on obtient :

$$\frac{1}{[R'OH]} = \frac{1}{[R'OH]_0} + Kt \quad \text{Équation 31}$$

En traçant $\frac{1}{[R'OH]}$ en fonction du temps, on obtient une droite de pente K .

Avec : k' la constante de vitesse de la réaction

K la constante de vitesse apparente de la réaction

De la même manière que précédemment, Il est possible d'appliquer une loi d'Arrhenius pour déterminer l'énergie d'activation du système.

Il est ensuite possible de terminer la constante apparente de vitesse à chaque température et donc, à l'aide de l'équation 31, la concentration en acide à l'instant t .

L'énergie d'activation de la réaction d'estérification, entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque avec extraction de l'eau et catalysée par le HCl, est de $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette Energie est nettement inférieure à celle obtenue avec les premières conditions. La réaction est donc favorisée dans ce deuxième cas.

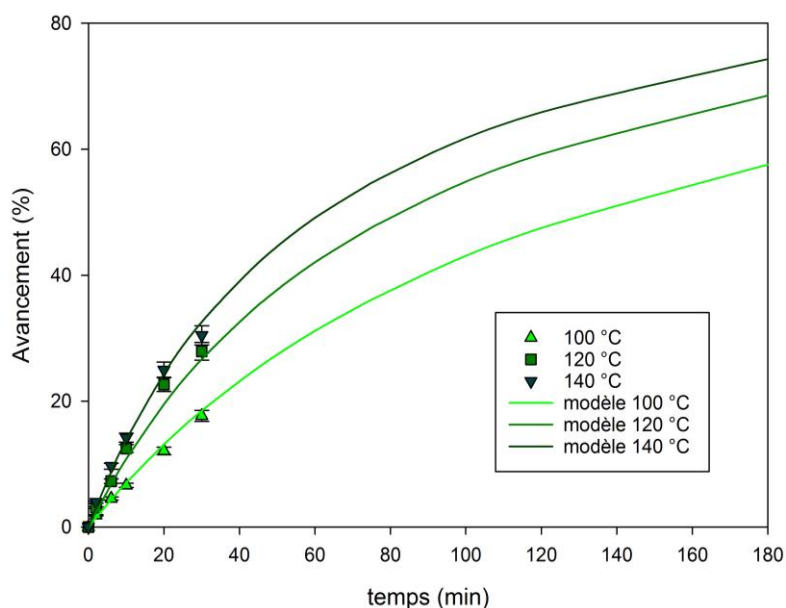


Figure 111 : Vérification de la modélisation pour la réaction d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque avec extraction de l'eau et ajout de HCl.

Le modèle utilisé suit les valeurs théoriques. Des taux d'avancement plus élevés sont atteints grâce à l'extraction de l'eau et la cinétique de réaction est accélérée grâce à la catalyse acide.

Les modèles cinétiques décrits dans cette partie vont permettre d'obtenir les valeurs d'avancement à des temps courts et des températures plus élevées.

4.2.1.5 Extrapolation

Les modèles cinétiques qui ont été établis précédemment permettent d'obtenir le rendement théorique de la réaction d'estérification, entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque, équilibrée sans catalyseur et avec extraction de l'eau formée et ajout de HCl à des températures plus élevées pouvant être atteintes en extrusion. En effet lors de l'extrusion réactive, la pression dans le système est plus élevée que la pression atmosphérique, la réaction pourra donc être réalisée à des températures plus proches du point d'ébullition du plastifiant réactif utilisé ($Bp_{\text{acide octanoïque}} = 237^{\circ}\text{C}$).

Les modélisations ont été réalisées à 180, 200 et 220°C.

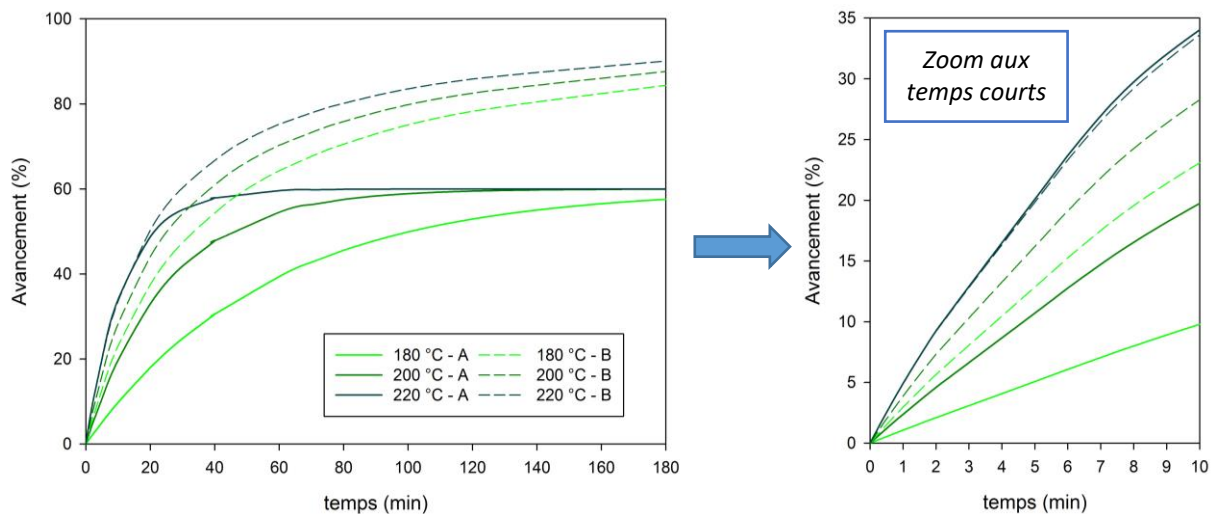


Figure 112 : Extrapolation des modèles à 180, 200 et 220°C, pour les réactions d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque équilibrée sans catalyseur (A) et avec extraction de l'eau et ajout de HCl (B).

Aux temps courts, compatibles avec le procédé d'extrusion réactive, et aux températures les plus basses (180 et 200°C), l'avancement de la réaction équilibrée sans catalyseur est relativement faible. Il a été mis en évidence par des mesures d'ATG, qu'à partir de 200°C l'acétate de cellulose commence à se dégrader, dans ce cas-là ce n'est donc pas la température d'ébullition du plastifiant qui limite le procédé. Il semble donc optimal de réaliser l'extrusion à des températures proches de 180°C, une température inférieure (170°C) dans le but de limiter au maximum la dégradation et une température supérieure (200°C) pour atteindre un avancement le plus haut possible. Il est également préférable d'utiliser l'acide chlorhydrique comme catalyseur.

4.2.2 Trans-estérification en présence de lactates [Article 3]

Kinetic of trans-esterification of ethyl or butyl lactate.

Decroix Camille^{1,2*}, Chalamet Yvan¹

¹ Univ Lyon, UJM-Saint-Etienne, CNRS, IMP, UMR 5223, F-42023, SAINT-ETIENNE, France

² Solvay in Axel'One, 87 avenue des Frères Perret CS 70061, F-69192 SAINT-FONS, France

camille.decroix@univ-st-etienne.f

Keywords: Lactate, trans-esterification, homo-polymerization, ¹H NMR, base catalysts.

ABSTRACT

Ethyl and butyl lactate (ELL and BL) are greener chemicals products containing an ester group. In this article, transesterification of ethyl or butyl lactate with cyclohexanol was investigated. The effect of temperatures variation (80 to 140°C) and catalysts type on the rate of the reaction were studied, oligomer formation was also observed.

4.2.2.1 Introduction

When an ester is transformed into a new ester by interchange of the alkoxy moiety, the process was named transesterification. It is an important class of organic reactions. This reaction is also called alcoholysis if the ester reacted with an alcohol. There are a lot of kinetic studies investigated the transesterification of esters with alcohol.

The parameters having an influence on the transesterification reactions have been greatly described in the literature because the industry have an increasing interest in uses of esters specifically for production of biodiesel [130], [131]. Indeed transesterification is not limited to the laboratory scale, because several industrial processes use it to produce different molecules [132] (an example is acrylic acid derivatives).

Type of catalyst and temperature are among the variables that were studied. It is an equilibrium reaction and which occurs essentially when mixing reactants [133]. The presence of a catalyst in the mixture accelerates the reaction rate and allows reaching the equilibrium more quickly. It is possible

to found in the literature transesterification reactions catalysed with some strong acids [134], [135] or strong basis like metal alkoxides [136]–[139], and alkoxide of titanium (IV) compounds [140].

The ester groups are present in lactates molecules as shown in table 18. Ethyl and butyl lactate are respectively formed by the esterification reaction of ethanol or butanol and lactic acid [116], [141]–[146]. Lactic acid is used as a monomer for the manufacture of biodegradable polymers and for food, pharmaceutical and cosmetic products. It was produced by fermentation of biomass (the most common process) or by chemical synthesis. Demand for greener chemicals products obtained from renewable sources is constantly growing, and crude oil prices increase too [119], [147]. Nowadays, it seems important to develop greener products and processes. Ethyl and butyl lactate do not appear to show unfavourable impact on health and environment [148], [149]. Moreover, due to its manufacturing process, they have very low and competitive price.

As we said before, trans-esterification is a major reaction in organic chemistry. That is why; these works propose to study the kinetic of trans-esterification of ethyl or butyl lactate.

4.2.2.2 Materials & methods

- **Materials and procedure**

This work is a kinetic study of the trans-esterification reactions of two chemical compounds (ethyl lactate and butyl lactate) in the presence of a secondary alcohol (cyclohexanol). Information about these three compounds was summarized in Table 18.

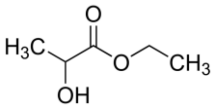
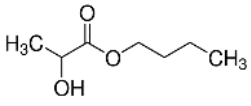
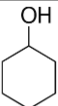
Compound	Chemical structure	Source	Purity (wt%)	Molar mass(g.mol ⁻¹)
Ethyl Lactate		Aldrich	≥98	118.13
Butyl Lactate		Aldrich	≥97	146.19
Cyclohexanol		Aldrich	≥99	100.16

Table 18 : Information about chemical products; name, structure, source, purity and molar mass.

Reactions were carried out using a reflux mounting composed of a 25mL two-neck round-bottom flask surmounted by vigreux column. The whole was heated with a hot plate and an oil bath. The temperature of the solution was controlled by means of a probe. A 1:1 molar ratio of secondary alcohol to lactate was used in all experiments. In a first time, three different catalysts were used to investigate their effect on the kinetic behaviour.

We have proposed the use of:

- an alkoxide of titanium(IV) commonly used in organic synthesis, the tetraisopropoxide titanium or TTIP
- a bicyclic strong guanidine base commercially available and known for its effectiveness for trans-esterification reactions [150], [151], the triazabicyclodecene or TBD
- and another strongly basic organic molecule, the P1-t-Bu-tris(tetramethylene) or BTPP. Phosphazene base are also studied for their effect on trans-esterification reactions [133], [152].

The PKa values of the conjugate acid of TBD and BTPP in organic solvent MeCN are respectively 26.03 and 28.42 [153]. BTPP is more basic than TBD by approximately 2-3PKa units. When the catalysts are used, they were added at approximately 0.01 eq of relative lactate units. Homopolymerization of lactates according to these different catalysts were also observed. The ability of lactates to form oligomers was already been demonstrated. [116], [146], [154].

Finally, to analyse the effect of temperature, the reaction was carried out at 80, 100, 120 and 140°C.

- **Sampling and analysis**

Samples were drawn at pre-specified time interval. 9 samples were collected at t=0, 2, 6, 10, 20, 30, 60, 120 and 180 min. The samples were placed in 2 mL test tubes after collection. Samples were quenched by immersed them in liquid nitrogen and kept in negative temperature until analysis.

Kinetic study will be performed by ^1H NMR by tracking the most deshielding proton in the cycle (large chemical shift) as it is possible to see in Figure 113. It would also have been possible to track the amount of alcohol formed during trans-esterification reaction by ^1H NMR. Nevertheless, the formation of ethyl or butyl lactate dimers created ethanol or butanol too.

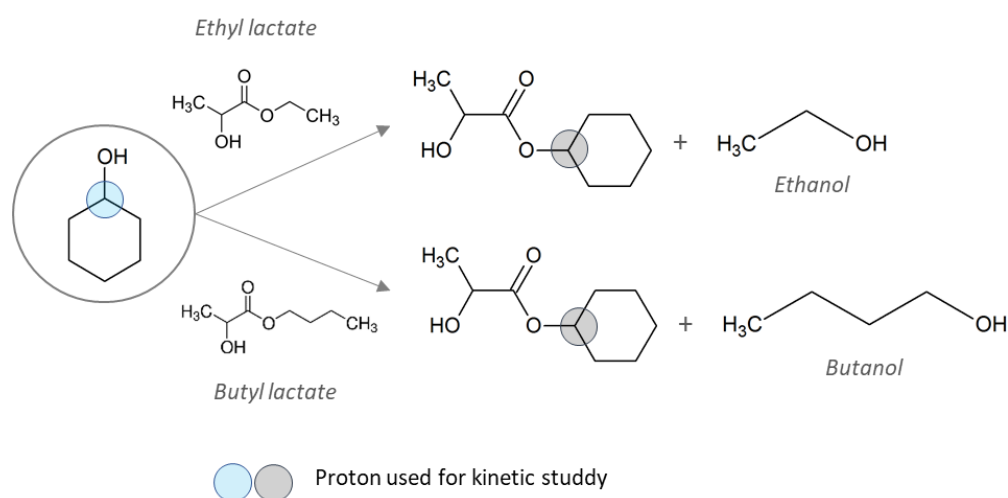


Figure 113 : Trans-esterification reaction between cyclohexanol and ethyl or butyl lactate

^1H NMR analysis were performed by a Bruker Advance III spectrometer working at 400 MHz equipped with a 5 mm multinuclear broadband probe (BBFO+) with z-gradient coil. About 40 μL of reaction mixture are taken and added to 1 mL of CDCl_3 (purity $\geq 99\%$) supplied by Acros Organics. Samples are stirred 30min before analysis. The analysis was performed at a 298K.

The yield corresponds to the cyclohexanol conversion. Being in stoichiometric conditions, a yield of 100% indicate the total disappearance of the reagents.

4.2.2.3 Results and discussion

Trans-esterification of a secondary alcohol with lactates and with or without different catalysts (Fig 114 and 115) at four temperatures (Fig 116 and 117) were studied. In figure 119 and 120, the formation of lactate dimers in the presence of catalysts was also analysed.

- **Effect of catalysts**

The effect of three catalysts with a molar ratio catalyst:lactates of 1:100 was studied. After a quick examination of figures 114 and 115, ethyl and butyl lactate seem to behave similarly with catalysts and showed that no reaction occurs at 120°C without catalyst, also after 3h of mixing. Little enhancement in lactates conversion was observed when BTPP is used, in particularly in case of butyl lactate. In this case, the conversion after 3 hours of reaction is greater than 6%. While it does not exceed 2% for ethyl lactate.

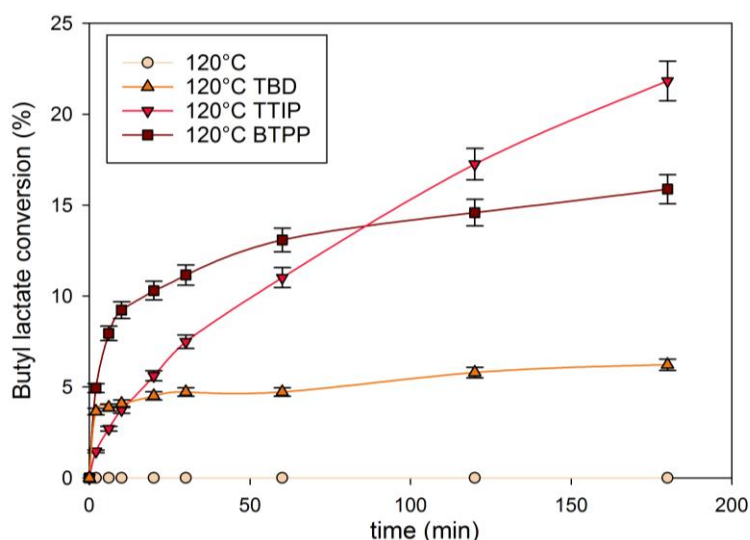


Figure 114 : Effect of catalyst type and time on butyl lactate conversion by trans-esterification at 120°C.

In short time, TBD is an excellent catalyst for the reaction. After only 10 min, lactates conversion is higher than 10%. Nevertheless, the reaction rate seems to decrease at long times, it is possible to observe a very slight slope of the conversion according to the time. After 3h, the conversion only increased by 5 to 7% more. In the case of TTIP, the conversion progresses much more linearly. Short

time rates are lower but with long times rates values are higher than those obtained with TBD. Indeed, if after 10 min the conversion of lactates is only about 2 or 3%, after 3 hours it exceeds 20%.

In the trans-esterification reaction between lactates and a secondary alcohol, the choice of catalyst must be adapted to the process. For a process with short reaction times, bicyclic strong guanidine base like TBD will be more effective. While an alkoxide of titanium(IV) like TTIP, will be more suited to processes allowing much longer reaction times.

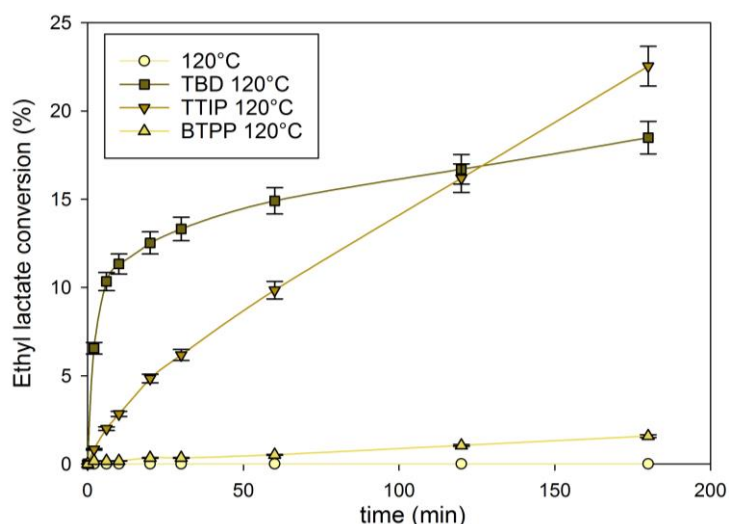


Figure 115 : Effect of catalyst type and time on ethyl lactate conversion by trans-esterification at 120°C.

The homopolymerization or rather the formation of lactate dimers was studied subsequently with these two catalysts. In addition, the effect of temperature was analysed with TBD.

- **Effect of reaction temperature**

Temperature dependence of the reaction rate was presented in figures 116 and 117, respectively for butyl lactate and ethyl lactate with TBD in the same proportions as before. The influence of reaction temperature for lactates trans-esterification was studied over the range of 80 to 140°C.

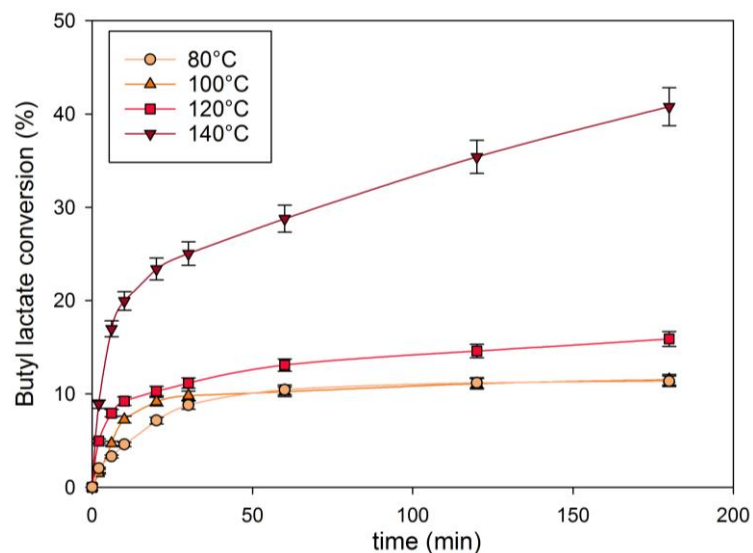


Figure 116 : Effect of temperature and time on butyl lactate conversion by trans-esterification with 0.01 eq in TBD.

Very close conversion rates were obtained for 80 and 120 °C. Values hardly exceed 10%. By further increasing the temperature by 20 °C, it was possible to obtain larger conversions. The curves at 140 °C are different from the others; much higher conversion rates were reached. In 10min, the conversion of lactates is approximately 20% and in 3h, it is about 40%.

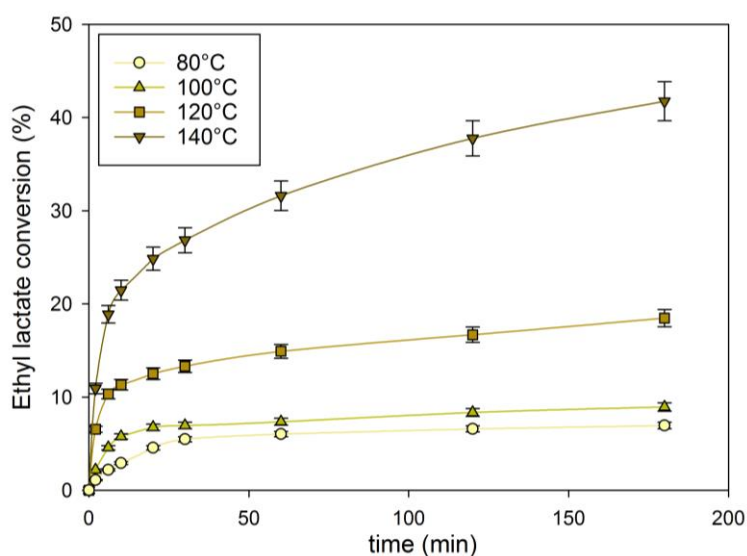


Figure 117 : Effect of temperature and time on ethyl lactate conversion by trans-esterification with 0.01 eq in TBD.

The increasing conversion of lactate transesterification with the increasing temperature could be due to the higher energy state of the molecules in the mixture, resulting in more collisions and so, more collisions that are fruitful.

The literature describes that temperature has a greater effect on reactions with high activation energies than on reactions with low activation energy. This is particularly the case for

transesterification reactions [155]. After examination of the curves, it was seemed to be possible to conclude that transesterification of lactates was a reaction with a high activation energy

- **Formation of lactate dimers**

In order to verify the presence of lactate dimers, when the reaction was catalysed with a bicyclic strong guanidine and an alkoxide of titanium (IV), a 1:100 molar ratio of catalyst to lactates was introduced in a two-neck round-bottom flask and samples are taken at $t = 0, 10, 60$ and 180 min following the same protocol as before.

One molecule of ethanol or butanol was produced when two lactate molecules react with each other. Analyse by ^1H NMR the formation of the alcohol, allows to observe the conversion of lactate monomers in lactate dimers. Results were shown in figures 119 and 120.

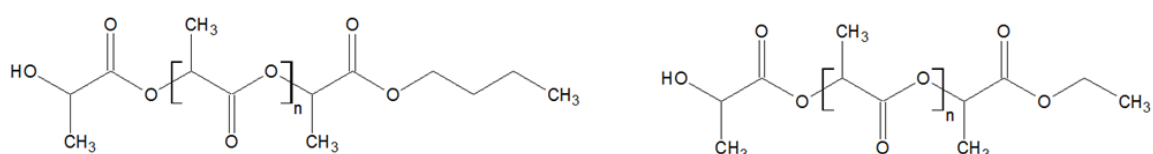


Figure 118 : Dimers of butyl and ethyl lactate.

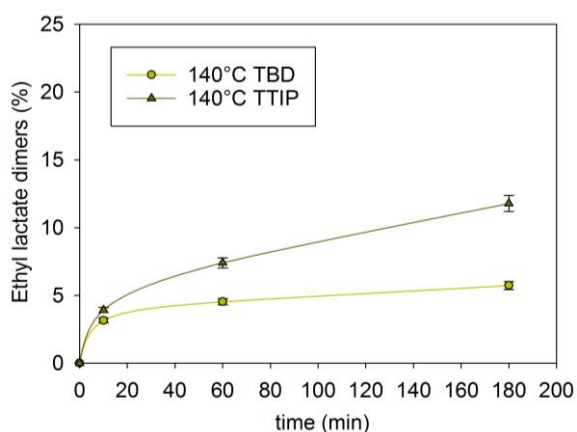


Figure 119 : Effect of catalyst type and time on ethyl lactate conversion in dimers at 140°C.

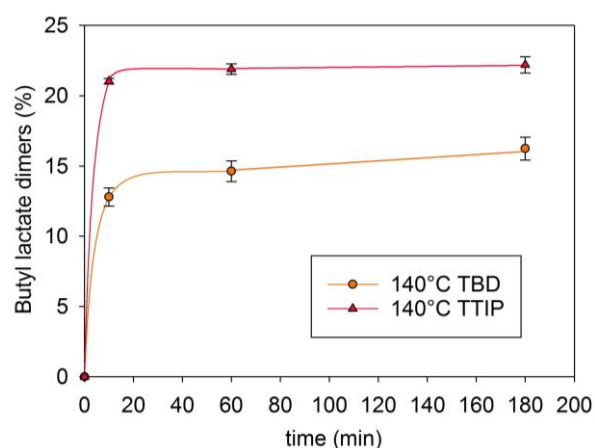


Figure 120 : Effect of catalyst type and time on butyl lactate conversion in dimers at 140°C.

A first observation showed that butyl lactate seems to form more dimers than ethyl lactate. Lower conversions were observed with TBD as a catalyst. For ethyl lactate after 3h of reaction the mixture

includes only 6 % of dimers and 16% for butyl lactate, it is three times higher. With TTIP, respectively 12% and 22% of dimers were observed after 3h in the reaction medium.

4.2.2.4 Conclusions

Trans-esterification reaction of lactates and a secondary alcohol was favoured by the increase in temperature.

TBD is therefore a short-time effective catalyst for the lactate transesterification reaction and does not promote the formation of dimers. TTIP is a long-time effective catalyst for this reaction and high conversion rate to dimers were observed. The choice of catalyst type have a significant impact on lactate reactivity. It will have to be adapted to the process and to the reaction time that it allows.

Acknowledgments:

The authors appreciatively thanks to the FUI FOR-TUNE, and more particularly Bpi France, the DGE (Directorate General for Enterprise), the Minister for Enterprises, the region Auvergne Rhône Alpes, and the FEDER European funds, for the financial support and more particularly Caroll Vergelati and Olivier Chaubet from Solvay for the fruitful discussions. The authors also thanks RHODIA Acetow for their supply of commercial cellulose acetate, the ICL polymeric NMR service (IMP / CNRS / UMR 5223) for their kind welcome and especially Carlos Fernandez de Alba for his help. They acknowledge all the project partners.

4.3 Réactions modèles sur les fonctions acétyles

Ces réactions modèles sont réalisées en utilisant l'acétate de cyclohexyle comme synthon afin de simuler la réactivité des fonctions acétyles présentes sur l'acétate de cellulose.

4.3.1 Trans-estérification en présence de l'acide octanoïque

Il a été démontré précédemment que l'utilisation d'un catalyseur acide tel que HCl favorise la réaction d'estérification entre les groupements hydroxyles et l'acide octanoïque. Il apparait donc opportun dans cette partie, de vérifier si en présence de ce même catalyseur les groupements acétyles réagissent avec l'acide octanoïque par trans-estérification .

Pour cela la réaction entre l'acétate de cyclohexyle et l'acide octanoïque en présence de HCl à 120°C a été étudiée par spectroscopie RNM, suivant le même protocole que précédemment.

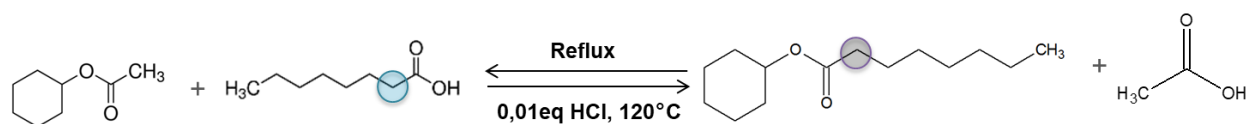


Figure 121 : Réaction de trans-estérification entre l'acétate de cyclohexyle et l'acide octanoïque en présence de HCl à $T=120^{\circ}\text{C}$.

Le suivi RMN a mis en évidence la non réaction de trans-estérification entre les groupements acétyles et l'acide octanoïque sous catalyse acide. En effet, l'analyse a révélé la conservation de la quantité de protons associés à l'acide octanoïque, et l'absence de protons associés à la réaction. Cela a notamment été observé par le suivi des protons « en bleu » et « en gris » comme indiqué sur la figure 121.

4.3.2 Trans-estérification en présence de lactates

Comme pour l'acide octanoïque, il a été démontré précédemment que l'utilisation d'un catalyseur basique tel que le TBD favorise la réaction de trans-estérification entre les groupements hydroxyles et les lactates. Afin de savoir si cette réaction de trans-estérification a aussi lieu sur les groupements acétyles, l'acétate de cyclohexyle a été mélangé au lactate d'éthyle et au lactate de butyle en présence de TBD à 120°C .

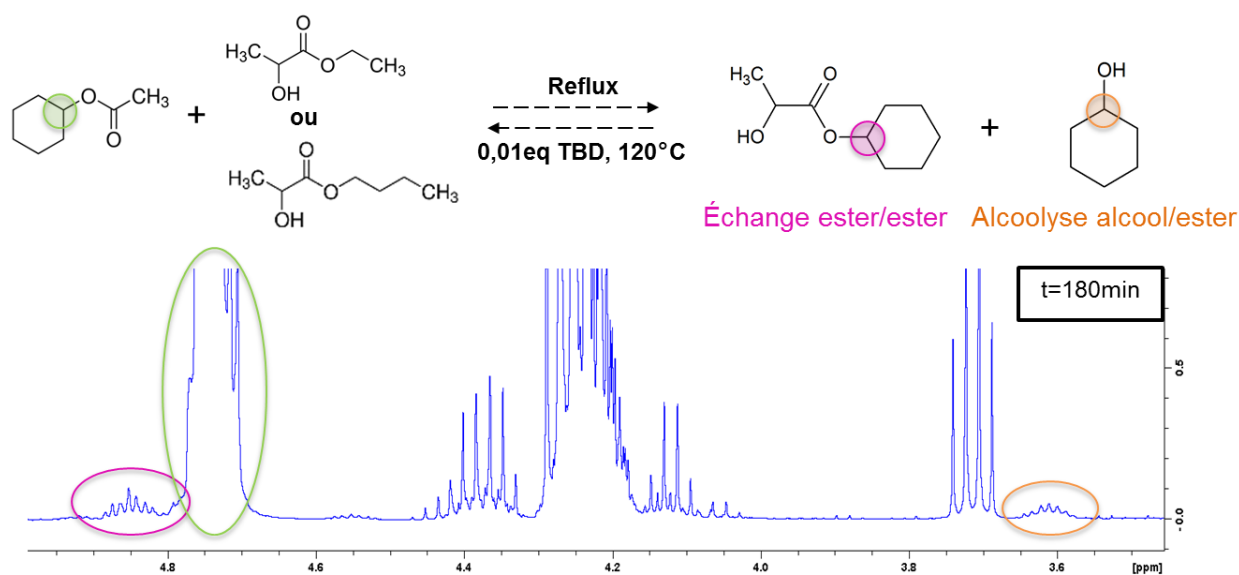


Figure 122 : Réaction de trans-estérification entre l'acétate de cyclohexyle et les lactates en présence de TBD à $T=120^{\circ}\text{C}$, et RMN du proton du mélange obtenue après 3h de réaction.

L'acétate de cyclohexyle peut réagir avec les lactates par réaction d'échange ester/ester entraînant la formation de deux nouveaux esters. Dans le cas d'une réaction sur la chaîne d'acétate de cellulose, celui correspondant au greffage est représenté en rose sur la figure 122.

Les lactates peuvent également réagir comme des alcools en présence d'un ester. L'alcoololse alcool / ester entrainera la formation d'un double ester et de cyclohexanol (en orange sur la figure 122). Dans

le cas de la réaction sur la chaîne d'acétate de cellulose, la formation cyclohexanol correspond à la formation de nouveaux groupes hydroxyles.

L'analyse RMN a montré que ces deux réactions avaient bien lieu dans les conditions réactionnelles utilisées.

4.4 Conclusion

Ce chapitre a rendu possible l'étude de la réactivité de l'acide octanoïque et des lactates d'éthyle et de butyle sur les fonctions hydroxyles et acétyles qu'il est notamment possible de retrouver sur les molécules d'acétate de cellulose.

Les trois molécules testées ont montré leur potentiels à réagir avec les -OH à l'origine du fort réseau de liaisons-H inter et intra-moléculaires de la matière. Il est donc désormais possible de les nommer plastifiants réactifs.

L'établissement de réactions à l'aide de molécules modèles simulant la réactivité des différents groupements présents sur l'acétate de cellulose a permis de mettre en place des modèles de prévisions du greffage sur les groupements hydroxyles mais également de prévoir les structures chimiques de la matière pouvant être obtenues après l'extrusion réactive.

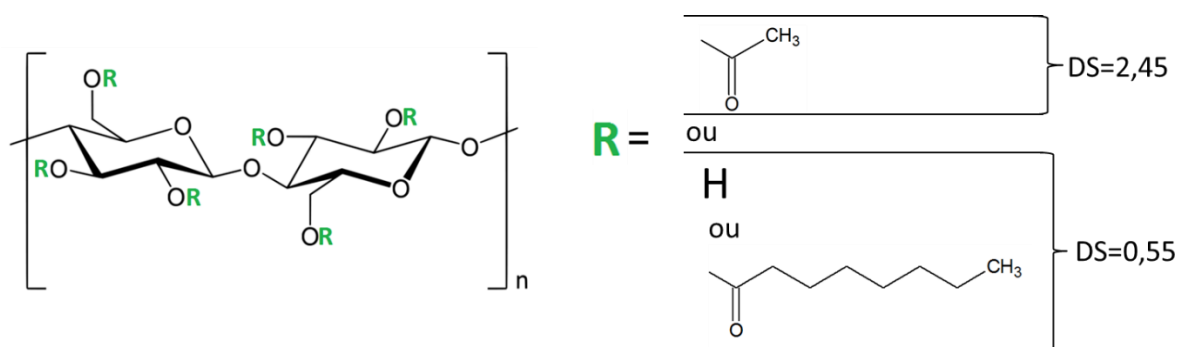


Figure 123 : Structure chimique de l'acétate de cellulose après réaction de greffage avec l'acide octanoïque catalysée par le HCl.

Dans le cas de l'extrusion de l'acétate de cellulose avec l'acide octanoïque en présence d'acide chlorhydrique, la réaction d'estérification entre l'acide et les groupements hydroxyles a été observée tandis que l'absence de réaction de trans-estérification entre l'acide et les fonctions acétyle a été prouvée. Après la réaction, la matière conservera donc son degré de substitution de 2.45 en groupements acétyles et les 0.55 substituants restants par unités AGU seront partagés entre groupements hydroxyles et groupements octanoyles.

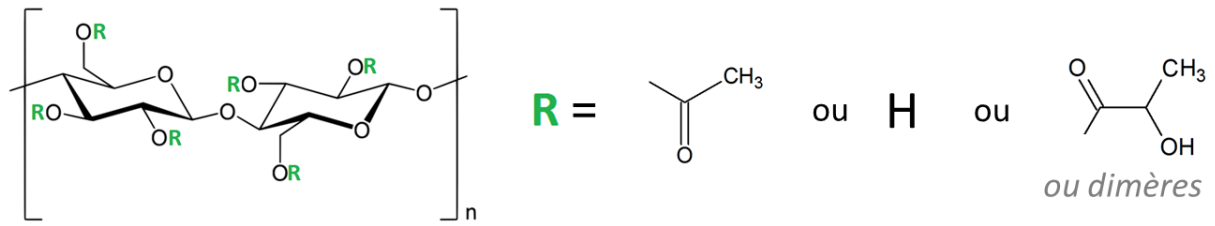


Figure 124 : Structure chimique de l'acétate de cellulose après réaction de greffage avec les lactates catalysée par le TBD.

Dans le cas de l'extrusion de l'acétate de cellulose avec les lactates en présence de TBD, des réactions de trans-estérification entre les lactates et les groupements acétyles ou hydroxyles ont été observées. Les réactions avec ces deux groupements mènent à la formation de groupements acyles issus des lactates ou de leurs dimères, leurs caractères à réagir entre eux ayant été mis en évidence. La réaction avec les groupements acétyles mène aussi à la formation de nouveaux groupements hydroxyles. Il est donc impossible de conclure quant aux diverses proportions de chaque espèce sur l'AGU après le procédé d'extrusion réactive.

CHAPITRE 5 – Plastification interne de l'acétate de cellulose

5.1	Introduction.....	156
5.2	Etude de la plastification interne de l'acétate de cellulose avec l'acide octanoïque [Article 4]	159
5.2.1	Introduction.....	159
5.2.2	Materials & methods.....	161
5.2.2.1	Materials.....	161
5.2.2.2	Synthesis of grafted CA by wet chemistry.....	161
5.2.2.3	Reactive melt processing for the synthesis of grafted CA.....	162
5.2.2.4	Characterisation methods.....	163
	• ¹ H NMR spectroscopy.....	163
	• Differential scanning calorimetry (DSC).....	163
	• Thermogravimetric analysis (TGA).....	163
	• Dynamical mechanical analysis (DMA).....	163
	• Mechanical analysis.....	164
	• Size exclusion chromatography (SEC).....	164
5.2.3	Results and discussion.....	164
5.2.3.1	Properties of grafted CA obtained by wet chemistry.....	164
5.2.3.2	Properties of grafted CA obtained by reactive extrusion.....	166
5.2.3.3	Effect of grafting DS on thermo-mechanical properties.....	167
	• Impact on thermal properties.....	167
	• Impact on mechanical properties.....	169
5.2.4	Conclusions.....	170
5.3	Etude de la plastification interne de l'acétate de cellulose avec les lactates.....	171
5.3.1	Greffage voie solvant.....	171
5.3.2	Greffage par extrusion réactive.....	172
5.4	Conclusion.....	173

5.1 Introduction

Ce dernier chapitre aura pour objectif de faire réagir l'acétate de cellulose avec l'acide octanoïque et les lactates. Dans un premier temps la réaction sera réalisée en voie solvant afin de vérifier le greffage potentiel puis en voie fondue par un procédé d'extrusion réactive, procédé adapté à la transformation de plus grande quantité de matière et utilisable pour la production à l'échelle industrielle.

Il est important de rappeler que réaliser la plastification interne de l'acétate de cellulose, c'est-à-dire de greffer le plastifiant, permettra d'améliorer les propriétés de la matière à long terme en s'affranchissant des problèmes de migration, d'extraction ou encore d'évaporation des additifs.

Cependant, la modification à l'état fondu de l'acétate de cellulose par un procédé réactif est difficile notamment en raison de sa température de transition vitreuse élevée et de son degré de substitution en fonction acétyle de 2.45 ne laissant que 0.55 -OH libres par AGU pour la réaction. Ce qui explique les études réalisées au cours des deux chapitres précédents.

En effet, le chapitre 3 a été dédié à l'étude de l'effet plastifiant externe des trois molécules sélectionnées pour ces travaux de thèse car il est impossible de transformer par voie fondue l'acétate de cellulose sans aide process. Il a été montré que l'acide octanoïque et les lactates sont de bons candidats pour assumer le rôle de plastifiant lors du procédé d'extrusion.

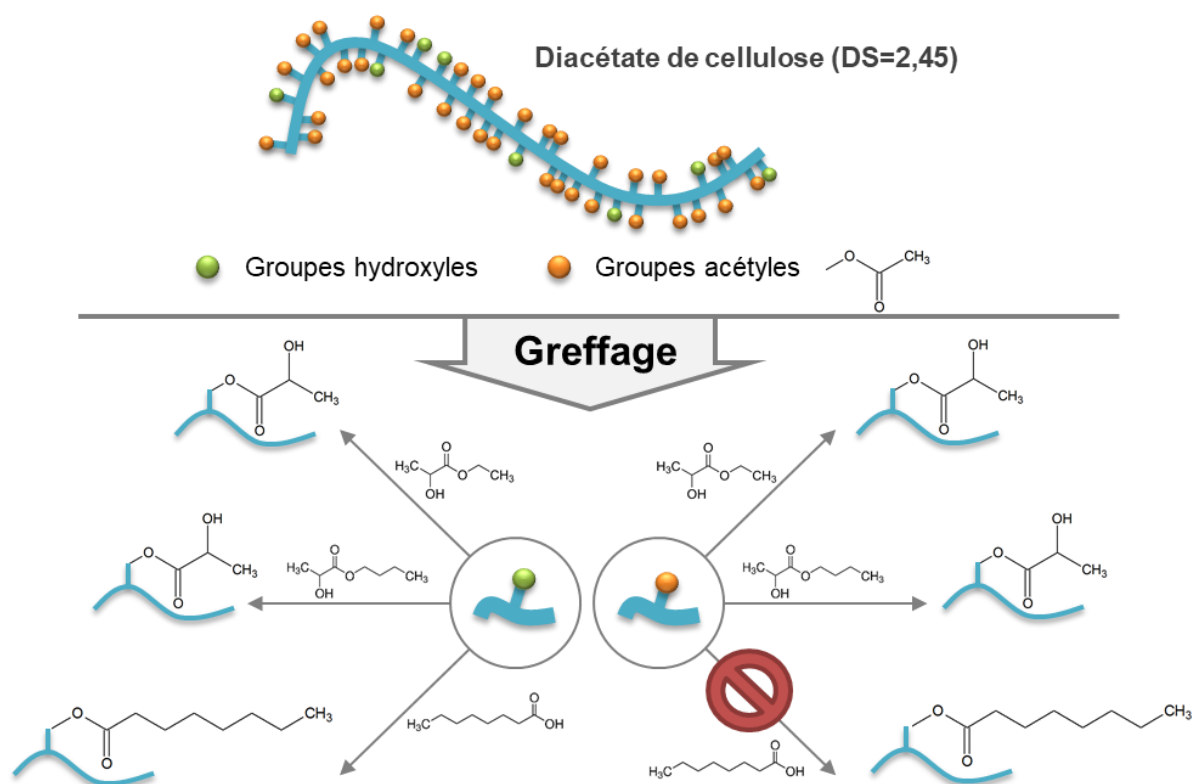


Figure 125 : Possibilités de greffage des plastifiants réactifs sur l'acétate de cellulose d'après les résultats du chapitre 4.

Le chapitre 4 quant à lui a été consacré à l'étude des possibilités de réactions de ces plastifiants avec les fonctions hydroxyles et acétyles. Il a été mis en avant qu'ils étaient tous les 3 susceptibles de réagir avec les groupements -OH présents sur le polymère.

Réaliser ces réactions d'estérification et de trans-estérification directement sur le CA peut s'avérer plus compliqué que sur des synthons de par les entraves stériques causées par la structure cyclique complexe des chaînes d'acétate de cellulose. La présence de liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires limitent également l'accessibilité de ces groupes -OH pour les réactions.

Les essais de greffage en voie fondue seront réalisés à des taux de plastifiants élevés afin d'avoir un mélange quasi-amorphe. En effet, la cristallinité limite l'accessibilité aux fonctions hydroxyles.

Un des inconvénients du procédé d'extrusion réactive est les faibles temps de séjours auxquels il donne accès. Or, comme cela a été observé dans le chapitre 4, la réaction de d'estérification de l'acide octanoïque catalysé HCl et les réactions de trans-estérification des lactates en présence de TBD sont relativement lentes. Les études rhéologiques, réalisées aux grandes déformations dans le chapitre 3, ont permis d'accéder à des informations telles que les lois de Carreau-Yasuda de nos mélanges. Des simulations numériques réalisées à l'aide du logiciel Ludovic® ont permis d'obtenir la distribution de temps de séjours et les temps de séjours moyens pour des températures d'extrusion de 170° pour l'acide octanoïque, 160°C pour le lactate de butyle et de 140°C pour le lactate d'éthyle.

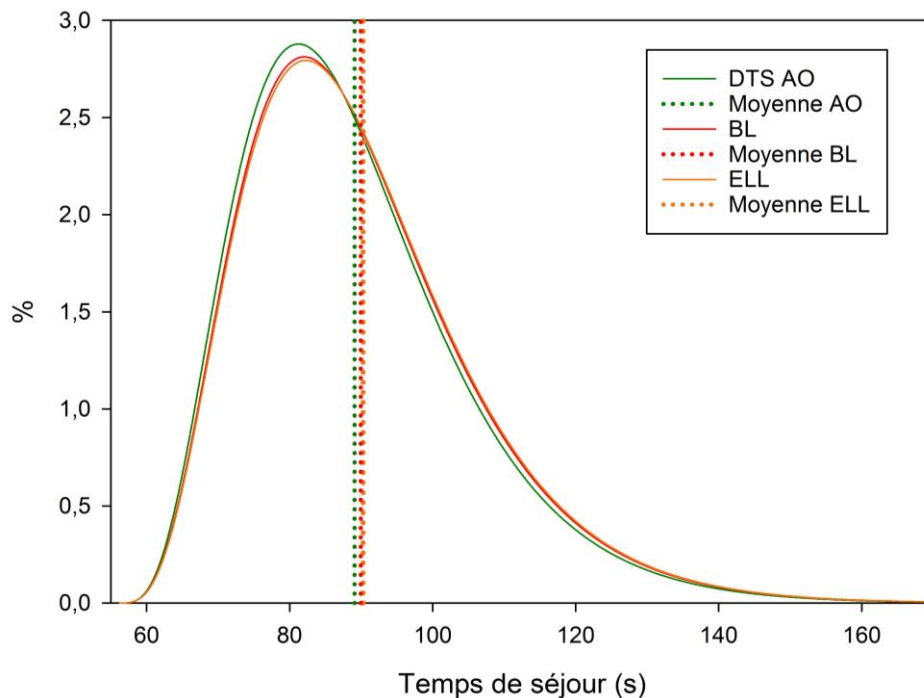


Figure 126 : distribution de temps de séjours et temps de séjours moyens pour des températures d'extrusion de 170° pour l'acide octanoïque, 160°C pour le lactate de butyle et de 140°C pour le lactate d'éthyle.

Pour toutes les formulations, le temps de séjours moyens lors de l'extrusion est de 90s. Cela va nous permettre, grâce aux simulations réalisées au chapitre précédent, de calculer des degrés de greffage prévisionnels.

Dans le cas d'une réaction d'estérification de l'acide octanoïque sur groupements hydroxyles avec extraction de l'eau et ajout de 0.01eq HCl, 90s de réaction correspond à un taux de greffage d'environ 5% soit un DS prévisionnel de greffage en fonctions octanoyles de 0.03. Bien que cela soit relativement faible, il est possible d'espérer un $DS_{\text{octanoyle}}$ supérieur car le cisaillement lors d'un procédé d'extrusion est très important. De plus, il est également possible d'augmenter la quantité de catalyseur.

5.2 Etude de la plastification interne de l'acétate de cellulose avec l'acide octanoïque [Article 4]

Study of internal plasticization of cellulose acetate by reactive processing with octanoic acid.

Decroix Camille^{1,2*}, Chalamet Yvan¹, Chaubet Olivier², Vergelati Carol²

¹ Univ Lyon, UJM-Saint-Etienne, CNRS, IMP, UMR 5223, F-42023, SAINT-ETIENNE, France

² Solvay in Axel'One, 87 avenue des Frères Perret CS 70061, F-69192 SAINT-FONS, France

camille.decroix@univ-st-etienne.f

Keywords: cellulose acetate, octanoic acid, reactive melt processing, internal plasticization, thermo-mechanical properties.

ABSTRACT

In this study, we report a method to modify hydroxyl groups of cellulose acetate (CA) backbone with octanoic acid as internal plasticizer by esterification. The grafting was performed by wet chemistry and in the molten state by means of a twin screw extruder. The covalent grafting lowered the glass transition (T_g) of cellulose mixed esters by improving the mobility of the chains and diminishing strong initial H-bond networks. A maximum of 40% of the hydroxyl groups were replaced by octanoyl groups, resulting in a decrease of T_g by 60°C and in the quasi-total disappearance of crystallinity. A strong increase in mechanical properties was observed to internal plasticization, comparable with external plasticization with the same molecule.

5.2.1 Introduction

Cellulose acetate is the most widely produced cellulose derivative for thermoplastic applications. A part of the hydroxyl groups of cellulose, which is one of the most abundant renewable organic resources on Earth, was converted to acetyl groups using esterification reactions. The most common degree of substitution (DS) is 2.5 partly due to melting properties [30]. In order to facilitate the transformation by melt process, cellulose diacetate is blended with external plasticizers [33], [112], [113]. An external plasticizer enhances chain mobility; in other words, it lowers the glass-transition

temperature. External plasticization is usually performed with low molecular weight molecules, such as phthalates and triacetin which have been extensively studied [42]–[44], [48], [49]. Transformation by melt process generally requires between 15 and 35 wt% of plasticizer. This substantial amount of additive in the blends generally leads to its surface migration and modifies long-term properties such as light and thermal stability and/or dimensional stability [51]. The reactive melt processing of cellulose acetate seems to be a promising approach to plasticize it.

Cellulose acetate with a degree of substitution (DS) close to 2.5 contains non-substituted free hydroxyl groups. Thus, these OH-groups are suitable for chemical modification such as esterification. Its high DS leaves only 0.5 OH-groups per anhydroglucose unit for the grafting reaction.

However, modification of the cellulose acetate by a reactive melt processing is difficult. It is noticeably due to the complex ring structure of CA chains leading to steric hindrances. The presence of inter and intra-molecular hydrogen bonds, between residual hydroxyl groups, limits the accessibility of these -OH groups for reactions.

Therefore, several works have described the chemical modification of CA in solution [61], [68], and CA grafting reactions by ring opening polymerization in melt processing were mainly focused on [39], [51], [62], [64], [65], [67].

In case of reactive melt processing, CA high processing temperature makes the use of both external and internal one-molecule plasticizers unavoidable or else imposes the use of a mixture containing an external plasticizer and the reactive molecule. During the reactive extrusion, the use of an external plasticizer allows the extrusion process, but also facilitates grafting by improving access to the reactive groups. In fact, the addition of external plasticizer generates a more open molecular structure.

Therefore, the point of this work is to use an external "reactive" plasticizer which, during the extrusion process, is able to graft on cellulose acetate backbones to achieve its internal plasticization.

Octanoic acid (AO) is a fatty acid mainly found in edible oils (especially coconut and rapeseed) and milk of different species. It is a bio sourced molecule with Hansen solubility parameters close to cellulose acetate DS = 2.5 [14]. Thus, it could be able to be at the same time an external plasticizer of the material as well as, an internal plasticizer. It can be grafted onto the hydroxyl functions by an esterification reaction.

Process conditions that were used in this paper are viable not only for typical compounding process but also from an economically point of view.

The aims of this study are to propose a reactive melt processing of CA in order to achieve its internal plasticisation. A first quick part aspires to prove that an esterification reaction between octanoic acid and residual hydroxyl groups of cellulose acetate can occur. A second part is dedicated to reactive melt processing by using a typical compounding process: an extruder.

5.2.2 Materials & methods

5.2.2.1 Materials

CA was supplied by Acetow GmbH (Freiburg, Germany). The DS of CA was 2.45, i.e. combined acetic acid $\approx 55.63\%$. It was a powder with a molar mass of $M_w = 93000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Octanoic acid (purity $\geq 98\%$, food grade), hydrochloric acid (purity $\geq 37\%$), octanoic anhydride (purity $\geq 95\%$), acetic anhydride (purity $\geq 98\%$), and anhydrous 1,4-dioxane (purity $\geq 99.8\%$) used as solvent for the graft reaction were purchased from SIGMA-ALDRICH.

^1H NMR analysis solvent deuterated chloroform or dimethyl sulfoxide (purity $\geq 99\%$) were both supplied by Acros Organics.

5.2.2.2 Synthesis of grafted CA by wet chemistry

CA DS=2.45 (5 mmol) was dissolved in 1,4-dioxane (40mL) during 20h by stirring at ambient temperature. Then, octanoic acid, octanoic anhydride or mixed anhydride (10mmol, 2eq/CA) were added.

With octanoic acid and anhydride, hydrochloric acid (1mmol, 0.2eq/CA or 0.01eq/reactive plasticizer) was also inserted and the solution was refluxed 20h at 110°C .

The mixture with mixed anhydride was heated at 80°C during 1h.

The reaction solution was cooled down to room temperature and poured in ethanol (150mL) for 30min under energetic stirring to isolate grafted CA. The precipitated was filtered by Büchner filtration. The isolated product was dissolved in acetone (15mL), poured in ethanol (50mL) and filtrated one more time. This washing step was repeated.

Mixed anhydride was obtained by mixed acetic anhydride, octanoic acid (2eq) and sulfuric acid (0.1eq) 1h at 80°C .

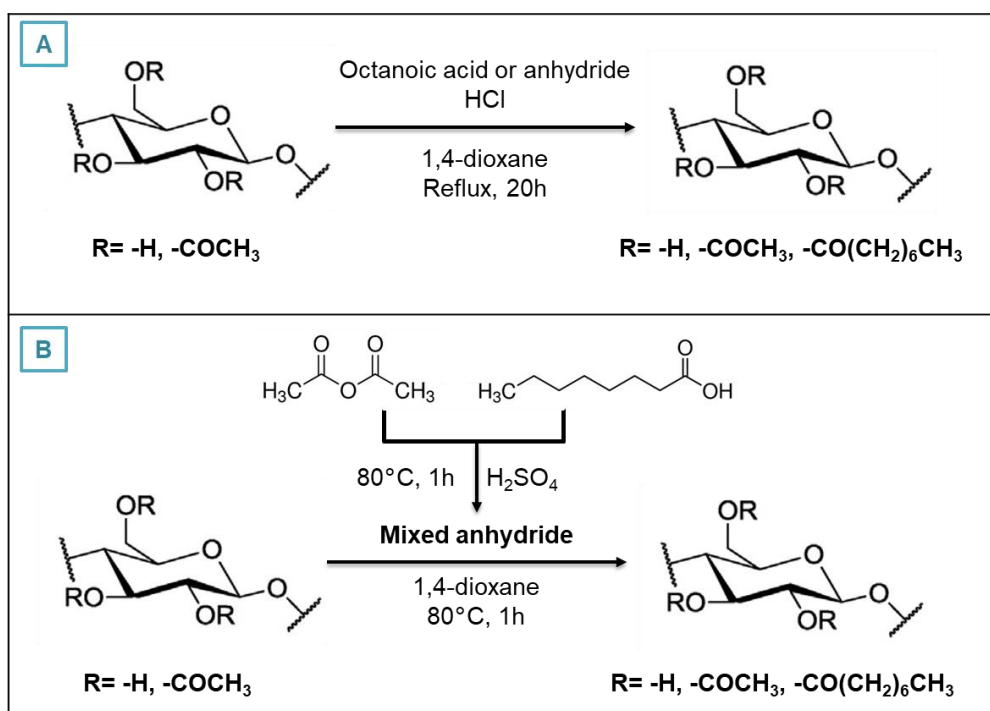


Figure 127 : Scheme of synthesis of graft CA by wet chemistry. A- octanoic acid and octanoic anhydride B- mixed anhydride, used as reagent.

5.2.2.3 Reactive melt processing for the synthesis of grafted CA

Octanoic acid concentration was kept constant at 35wt%, which corresponds to 1eq/CA, for all tests. The reactive melt processing was performed using a co-rotative twin-screw extruder Cleextral BC 21 at 100rpm. The extruder barrel is composed of 10 independently heated zones and its L/D ratio is 36. Cellulose acetate powder was dried for 72 hours under vacuum at 70°C before extrusion and inserted in zone 1 using a weight-feeder. Octanoic acid was injected thanks to a volumetric pump in zone 2. The total feeding rate was around 2kg.h⁻¹. The extruder was connected to a water-cooling bath and a granulator.

In order to observe the effect of residence time on the grafting, some samples underwent 2 extrusion cycles. In this case, the pellets from the first cycle were directly inserted using a weight-feeder (zone 1). To analyze the effect of the catalyst, octanoic acid and HCl were sometimes pre-mixed before the injection in the extruder. All the tests were performed at 170°C except for one, which was carried out at 200°C.

Pellets (2g) were dissolved in acetone (30mL) and, as noted above, poured into ethanol (150mL) for 30min under energetic stirring to isolate grafted CA. The precipitated was filtered by Büchner filtration. This washing step was repeated twice.

All the resulting grafted CA was dried for 60h at 60°C under vacuum to obtain the final sample.

5.2.2.4 Characterisation methods

- **¹H NMR spectroscopy**

¹H NMR analyses were performed by a Bruker Advance III spectrometer working at 400 MHz equipped with a 5 mm multinuclear broadband probe (BBFO+) with z-gradient coil. They were achieved at 298K. Deuterated chloroform or dimethyl sulfoxide were used as solvent depending on the solubility of CA graft samples. For 1 ml of solvent, between 50 and 100 mg of samples were added and left under stirring for 24 hours before the analysis.

- **Differential scanning calorimetry (DSC)**

The temperature and enthalpy of melting of the samples were determined by differential scanning calorimetry (TA Instrument Q10). The mass of the samples analysed was around 5 to 10 mg and those were sealed in previously dried aluminium capsules. A heating rate of 30°C.min⁻¹ was applied from 50 to 250°C.

It was impossible to suppress the thermal history by recording the data on the second heating due to the thermal degradation of samples around 240°. All the samples were obtained by solubilization / precipitation, so the hypothesis was made that they all had the same thermal history. An average was established from several measurements.

- **Thermogravimetric analysis (TGA)**

TGA measurement were performed on a Mettler Toledo thermogravimetric / differential calorimeter TGA / DSC 1 at atmospheric pressure. The analysis was performed up to 550°C at a heating rate of 10°C.min⁻¹, under nitrogen flow (50mL.min⁻¹). The thermal decomposition temperatures recorded are Td5%, which corresponds to a weight loss of 5% on the thermo-gravimetric analysis, and Tdmax, which corresponds to the maximum of the derivative curve.

- **Dynamical mechanical analysis (DMA)**

The dynamical mechanical analysis was carried out by means of a dynamical mechanical thermal analyser Q800 (TA instruments) on rectangular samples cut out in the film made by solvent casting method. A constant heating rate of 2°C min⁻¹ and frequencies of 1Hz were used. A temperature range of -100 ° C to + 200 ° C was studied. Transition temperatures were determined using the inflexion point of the storage modulus curve and the glassy zone modulus was determined using the minimum of tangent δ according to C. Liu et al. [20]. Grafted CA was preconditioned at 30% of relative humidity for 60h before thermo-mechanical analysis, whereas pure CA was dried for 48 hours at 130 ° C to eliminate as much as possible all traces of water that could alter the study of the main relaxation.

- **Mechanical analysis**

Films of cellulose ester were made by dissolution of 2g of CA (or CA+ external plasticizer) in 20mL of acetone. The solutions were placed under stirring during 24h and then poured into an evaporation bell, composed of a PTFE mold closed with a perforated glass lid on the top, at room temperature during 150h.

Uniaxial tensile testing measurements were performed at room temperature using a Shimadzu autograph AGS-X at a crosshead speed of 5 mm.min⁻¹ with a distance of 50 mm between grips. Rectangular specimens (width = 5 mm, thickness = 0.1 to 0.3 mm) were cut out in the film made by solvent casting method and were previously conditioned for 60 h under relative a humidity of 30 %.

For each mechanical analysis, 10 samples were tested. The values presented are an average of these 10 tests. Samples were analysed with an average temperature fluctuation of 19 ± 2 °C. The analyses were carried out under the same temperature condition because it can have a strong impact on the mechanical properties [128].

- **Size exclusion chromatography (SEC)**

SEC of cellulose acetate and cellulose acetate esterified samples were carried out on a chromatograph with an auto sampler Waters 717 connected to a refractometer RI Waters 2414, a viscometer Wyatt ViscoStar and a light scattering detector miniDawnTReos. A pre-column and three columns (Shodex KF 801, KF 802 et KF 804) were used as the eluents. The solute concentration was 0.5% wt in THF. To carry out the measurements, the solution was filtered through 0.45 µm pore size PTFE filters and 100 µL were injected at 1 mL.min⁻¹.

5.2.3 Results and discussion

Cellulose esters with acetyl and octanoyl groups were generated through esterification of residual hydroxyl groups of cellulose acetate DS=2.45. All cellulose acetate graft samples, just like unmodified CA, are soluble in 1,4-dioxane and acetone, and insoluble in ethanol. The DS_{octanoyl} and DS_{acetyl} of cellulose acetate esterified samples were calculated from ¹H NMR spectroscopy using the integration of the seven CA backbone protons and of the protons of octanoyl or acetyl groups. Grafting occurring on hydroxyl groups, the maximum DS_{octanoyl} that could be obtained was 0.55.

5.2.3.1 Properties of grafted CA obtained by wet chemistry

In this section, DS values obtained as well as thermal properties of the cellulose esters synthesized by wet chemistry are discussed. Results are listed in table 19 and compared to pure CA.

	CA	AO	AHO	AO + AHA
^a Tg DMA (°C)	193	147	130	137
^b DS_{octanoyl}	∅	0.11	0.27	0.11
^c DS_{acetyl}	2.45	2.45	2.45	2.88
^d Tm DSC (°C)	243	228	∅	∅
^e Td_{5%} (°C)	334	340	342	290
^f Td_{max} (°C)	365	372	371	366

Table 19 : composition and thermal properties of cellulose acetate esterified samples by wet chemistry. AO=octanoic acid, AHO= octanoic anhydride, AO+AHA= mixed anhydride made with octanoic acid and acetic anhydride.

^a Glass temperature determined by DMA

^{b, c} octanoyl and acetyl DS calculated by ¹H NMR

^d melting temperature determined by DSC

^e Temperature corresponding to a weight loss of 5%

^f Temperature corresponding to the maximum derived TGA curve

When reactions were made with octanoic acid and anhydride, only octanoyl groups were grafted onto CA backbone. The degree of substitution in acetyl functions remained identical to that of pure CA, that is to say 2.45. Using octanoic acid, 0.11 in 0.55 of hydroxyl groups were substituted by octanoyl groups, causing a decrease in Tg of approximately 45°C according to DMA results and also a decrease in the melting temperature of 15 ° C according to DSC curves. The grafting of octanoyl functions therefore seemed to be an effective route for the internal plasticization of cellulose acetate.

In order to boost this grafting and to observe the impact of its increase on thermal properties, a similar synthesis was performed with octanoic anhydride. Around 50% of residual hydroxyl groups of pure CA were substituted. A drop in Tg of 63°C was observed and no melting peak was noted on DSC, which indicates a total loss of crystallinity of the cellulose ester.

Pre-mixes of acid octanoic and anhydride acetic (already used to synthesised CA DS=2.45 [14]) were tested. With this method, 80% of residual hydroxyl groups were converted into acetyl groups and only 20% in octanoyl groups. Hu. H and al. [70] used this process on cellulose; three hydroxyl functions per AGU make it possible to obtain higher octanoyl grafting rates. In the literature it is possible to find octanoyl-grafted cellulose with DS up to 0.8 [72] obtained by formation of mixed anhydride, but it is not adapted for CA with 2.45 DS in acetyl.

Grafting octanoyl groups does not seem to have an impact on the degradation temperature.

5.2.3.2 Properties of grafted CA obtained by reactive extrusion

	CA DS=2.45	AO 1 extrusion cycle 170°C	AO 2 extrusion cycles 170°C	AO 2 extrusion cycles 200°C	AO + 0,01eq HCl 1 extrusion cycle 170°C	AO + 0,02eq HCl 1 extrusion cycle 170°C	AO + 0,01eq HCl pre-plasticization +1 extrusion cycle 170°C
^a T _g DMA (°C)	193	179	179	152	136	133	176
^b DS _{octanoyl}	∅	0,02	0,02	0,09	0,13	0,21	0,04
^d T _m DSC (°C)	243	240	241	231	225	215	238
^e T _{d5%} (°C)	334	336	337	334	319	334	338
^f T _{dmax} (°C)	365	366	368	367	362	362	361

Table 20 : composition and thermal properties of cellulose acetate esterified samples by reactive melt processing.

a, b, d, e, f idem Table 19

Without catalyst, grafting DS was very low. The residence time did not seem to be the limiting factor, because a second extrusion cycles at the same temperature gave the same octanoyl DS of 0.02. However, by increasing the extrusion temperature during the second cycle, more than 15% of the hydroxyl groups reacted by esterification with octanoic acid. The addition of an acidic catalyst such as HCl, used previously for grafting by wet chemistry, resulted in much higher octanoyl substitution degrees. More than 25% of the residual hydroxyls were substituted by the addition of 0.01 equivalent/octanoic acid in HCl, and almost 40% by addition of 0.02eq. Pre-plasticization consists in a first extrusion of cellulose acetate with octanoic acid at 170°C and then, during a second cycle in the extruder at the same temperature, adding a concentrated solution of HCl. Lower grafting rates are achieved with this method. It is possible that the presence of non-covalent bonds between octanoic acid (as external plasticizer) and hydroxyl groups limits the accessibility of these -OH groups for esterification reaction.

Cumulative molar masses of pure CA DS=2.45, cellulose ester after a second extrusion cycle at 170°C or at 200°C, and samples addition of catalyst are all displayed in figure 128. This permits to compare the effect of processing temperatures and the effect of catalyst content on grafted CA's molar mass.

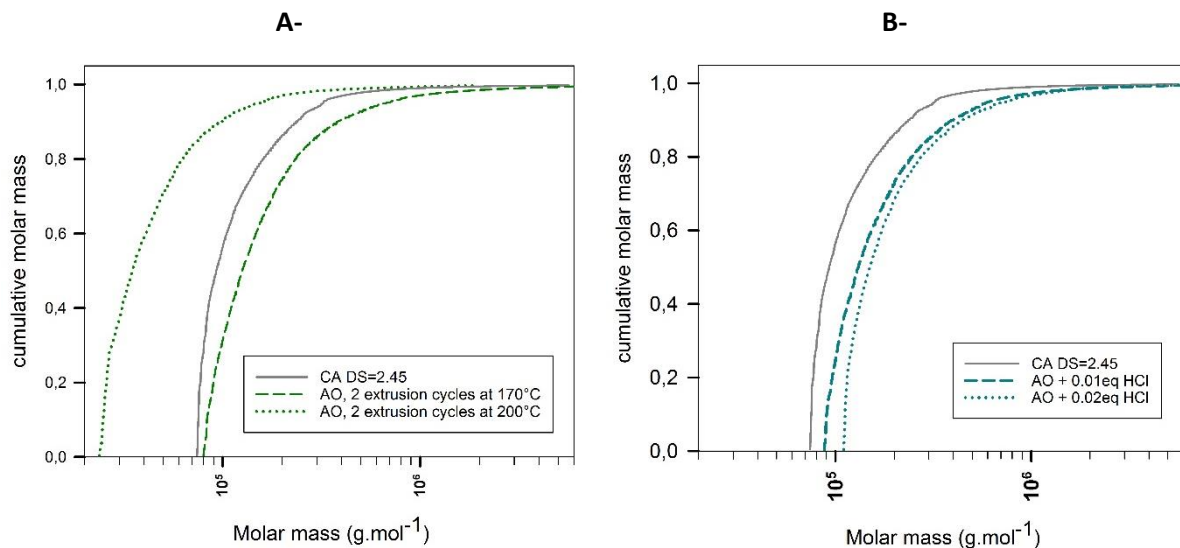


Figure 128 : Cumulative molar mass of cellulose acetate esterified samples after reactive melt processing obtained by SEC. A- effect of processing temperatures B- effect of catalyst content.

A shift to the low masses is observed in the case of extrusion at 200°C, while 170°C seems to be suitable for the extrusion of this type of blends because the degradation of the chains is limited. The quasi-superposition of cumulative molar mass for pure CA and cellulose ester extruded with HCl shows that CA and grafted CA obtained by reactive melt process with HCl have comparable molecular weights. These experimental conditions of extrusion seem to be relatively soft and no chains degradation occurs. On the contrary, a slight increase in molar mass seems to appear due to grafting. Indeed, the octanoyl group has a molar mass almost eight times higher than that of the hydroxyl group.

The different octanoyl grafting DS obtained in these two parts will allow the study of the influence of the degree of substitution on the thermal properties of cellulose esters formed.

5.2.3.3 Effect of grafting DS on thermo-mechanical properties

The octanoyl group has a larger volume than the hydroxyl group. It will therefore bring more free volume between the cellulose acetate chains. In addition, the grafting takes place on the hydroxyl groups, so their numbers will decrease, thereby causing a decrease in inter and intra-molecular hydrogen bonds. Grafting will make it possible to increase the distance between the chains, thus enhancing the macromolecular mobility.

- **Impact on thermal properties**

In order to observe the influence of free volume and hydroxyl bonds on thermal properties; glass transition and melting temperature as well as melting enthalpy according to octanoyl graft DS were traced in figure 129.

NMR and TGA analyses performed on the final samples did not detect residual molecules of octanoic acid that can act as external plasticizers for the cellulose ester. Therefore, the decrease in α transition that corresponds to glass transition temperature in melting temperature and enthalpy is related to the internal plasticizing effect of grafted octanoyl groups.

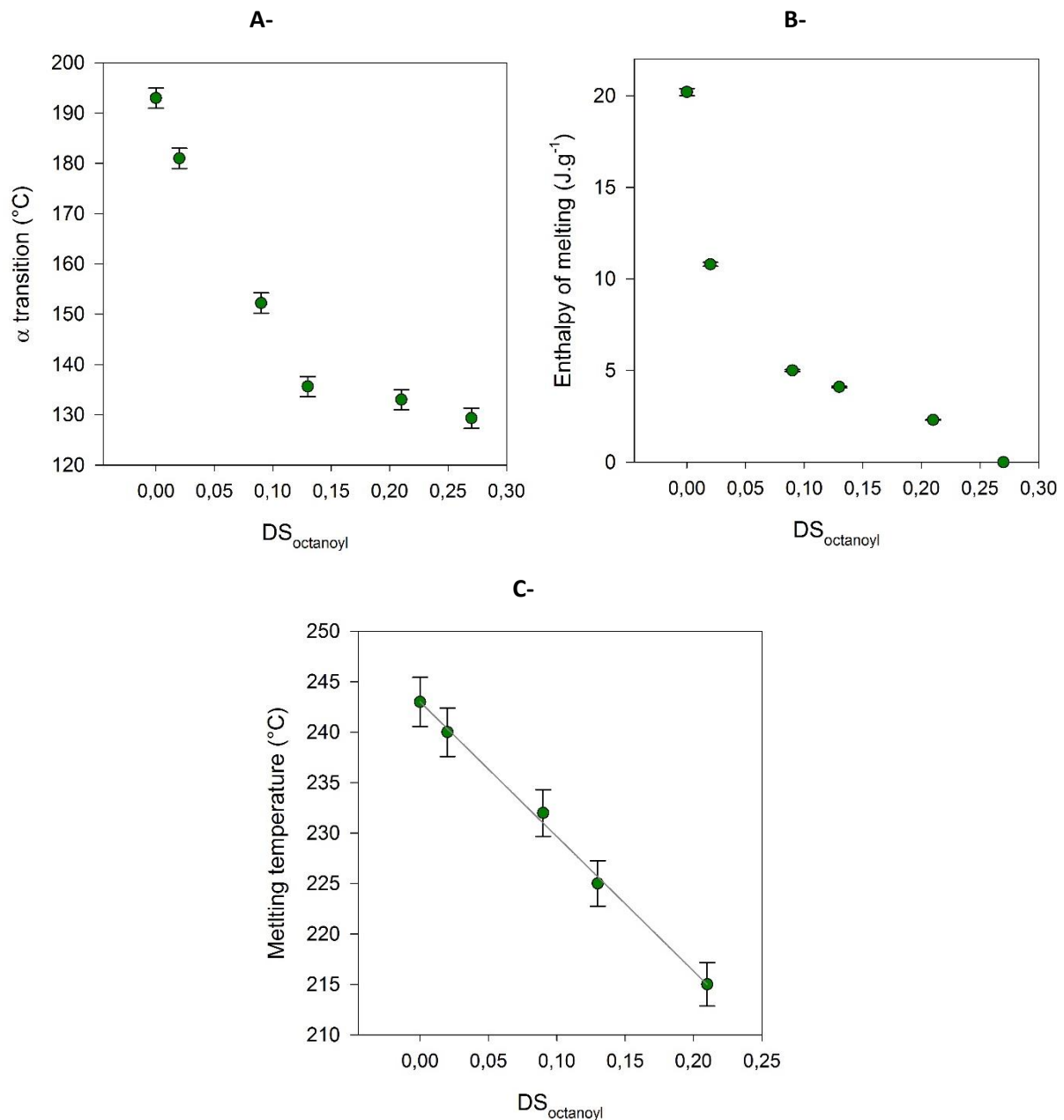


Figure 129 : Thermal properties of CA graft octanoyl samples according to the octanoyl degree of substitution. A- α transition that corresponds to glass transition temperature Tg B- Enthalpy of melting ΔH_m and C- Melting temperature T_m.

The internal plasticizing effect of first grafted octanoic acid molecules is very important because it brings a lot of free volume to the structure. Tg and ΔH_m decrease abruptly until a DS of 0.15, this corresponds to an average of 1 AGU for 7 containing the graft $-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$. At the moment, the molecular mobility seems less impacted, but the increase of the free volume leads to the total loss of

crystallinity of the cellulose ester. Melting temperature decreases linearly with the increase of the grafting DS, until it disappears.

- **Impact on mechanical properties**

This part aims to compare the external plasticizing effect with the internal plasticizing effect of octanoic acid molecules on cellulose acetate.

A degree of substitution of 0.21 corresponds to 0.21 molecules of octanoic acid which reacted per unit of AGU. If these molecules had not reacted, it would be like a mixture of cellulose acetate containing 10.25wt% free octanoic acid. This is why, the mechanical properties of a cellulose ester with a DS octanoyl of 0.21 and a DS acetyl of 2.45 were compared to that of a cellulose acetate DS=2.45 blend with 10.3wt% of octanoic acid.

The real external plasticizer content of the blend was measured by ^1H NMR.

	<i>Young modulus (MPa)</i>			<i>Elongation at break (%)</i>			<i>Maximum stress (MPa)</i>			<i>Stress at break (MPa)</i>		
	<i>mean</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>mean</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>mean</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>mean</i>	<i>min</i>	<i>max</i>
CA	2160	2040	2870	10,5	4,7	14,3	44,3	41,9	78,2	40	39,7	78,1
DS_{octanoyl}= 0,21	2240	2060	2340	17	15,4	21,4	51	44,7	54,7	48,3	39,7	51
10,3% AO	1960	1700	2095	20,2	14,4	22,8	42,7	34,9	49,1	42	34,9	48,7

Table 21 : Comparison of mechanical properties of cellulose acetate, cellulose acetate with octanoic acid as external plasticizer and cellulose acetate graft octanoyl samples.

The Young modulus of CA and grafted octanoyl CA are very closed together. With external plasticization, a slightly lower modulus is observed (about 10% of decrease), thus the polymer is slightly softer. The maximum stress and the stress at break are higher for internal plasticization (about 25% of increase) than for external plasticization or pure CA. It appears that a cellulose ester sample is harder and stronger after reactive melt processing. Both types of plasticization lead to double the elongation at break compared to pure CA.

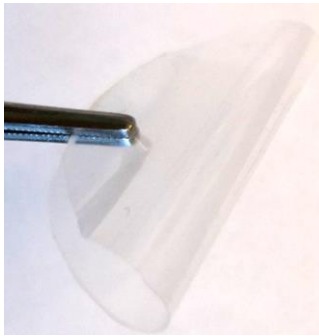


Figure 130 : Film of cellulose ester $DS_{\text{octanoyl}}=0.21$ and $DS_{\text{acetyl}}=2.45$ obtained by reactive melt processing of CA with AO.

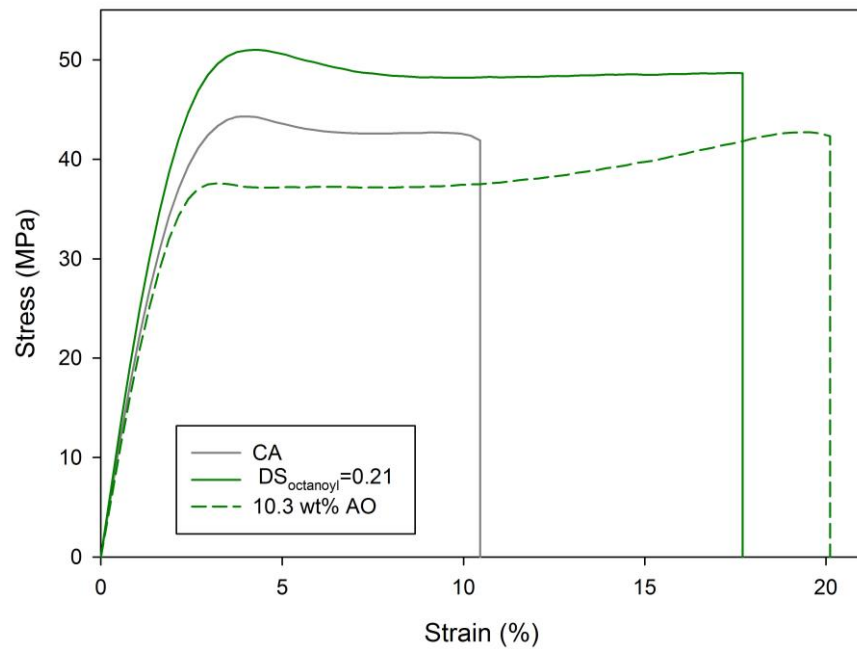


Figure 131 : Tensile stress-strain curve of pure CA, CA graft octanoyl, and CA/AO blends.

5.2.4 Conclusions

This work permitted to show the internal plasticizing effect of an octanoyl group graft on cellulose acetate backbone.

CA with a DS in acetyl groups of 2.45 is the most used industrially due to its melt properties but it cannot be transformed without externally plasticizing it by extrusion. The ability of cellulose acetate to be transformed by melt processing in the presence of octanoic acid was shown.

The addition of an acidic catalyst such as HCl made it possible to graft the octanoic acid onto the hydroxyl groups by an esterification reaction. A decrease of more than 60°C of T_g with 50% of substituted hydroxyl groups was observed. The increase of octanoyl grafting DS was also followed by a decrease in temperature and enthalpy of melting. With 0.28 as octanoyl DS, no melting peaks could be observed: the sample is amorphous.

The study of mechanical properties showed that with external plasticization the sample was slightly softer while grafted cellulose ester samples were harder and stronger. The plasticization, internal or external, lead to double the elongation at break compared to pure CA.

Chemical modification of cellulose acetate with octanoic acid by reactive melt processing seems to be a promising way to obtain a polymer adapted to transformation processes of the plastics industry, by limiting problems related to external plasticizers such as migration and evaporation of additives.

Acknowledgments:

The authors appreciatively thank the FUI FOR-TUNE, and more particularly Bpi France, the DGE (Directorate General for Enterprise), the Minister for Enterprises, the region Auvergne Rhône Alpes, and the FEDER European funds for their financial support. The authors also thank RHODIA Acetow for their supply of commercial cellulose acetate, the ICL polymeric NMR service (IMP / CNRS / UMR 5223) for their kind welcome and help and Caroline Pillon from IMP St Etienne for her help with SEC analysis. They acknowledge all the project partners.

5.3 Etude de la plastification interne de l'acétate de cellulose avec les lactates

Cette partie est dédiée à l'étude de la plastification interne de l'acétate de cellulose par le lactate d'éthyle et le lactate de butyle. Autrement dit, la formation de liaisons covalentes entre les fonctions hydroxyles ou acétyles présentes sur l'unité anhydroglucose et les lactates est observée. Le greffage est dans un premier temps réalisé en voie solvant, puis en voie fondue à l'aide d'une extrudeuse bi-vis corrotative.

5.3.1 Greffage voie solvant

Comme indiqué précédemment, pour réaliser le greffage en voie solvant de l'acétate de cellulose est mélangé à 2 équivalents CA de plastifiants ainsi que 0.2 équivalent CA de TBD, le tout dissout dans du 1,4-dioxane. Le mélange réactionnel est chauffé à 110°C et agité pendant 20h.

Il a été démontré dans le chapitre 4 que la transestérification des lactates sur les groupements hydroxyles entraînait le greffage, tandis que la transestérification sur les groupements acétyles entraînait le greffage mais également la formation de nouveaux groupes hydroxyles sur le squelette AGU.

	CA	ELL	BL
^a Tg DMA (°C)	193	152	150
^b DS greffage	∅	0.05	0.06
^c DS acétyle	2.45	1.70	1.81
^d Tf DSC (°C)	243	nd	211
^e Td_{5%} (°C)	334	251	289
^f Td_{max} (°C)	365	354	382

Tableau 22 : Composition et propriétés thermiques d'échantillon d'acétate de cellulose estérifiés par les lactates en voie solvant.

^a Température de transition vitreuse déterminée par DMA

^{b, c} DS greffage et acétyle obtenu par ¹H NMR

^d Température de fusion déterminée par DSC

^e Température correspondant à 5% de perte de poids

^f Température correspondant au maximum de la dérivée première de la courbe ATG

Des taux de greffage relativement faibles ont été observés, respectivement DS=0.05 pour le lactate d'éthyle et 0.06 pour le lactate de butyle. Alors que le degré de substitution en fonctions acétyles a fortement diminué, de DS d'origine en fonction acétyle de 2.45 s'est vu atteindre 1.70 lors d'une réaction avec le lactate d'éthyle, soit une diminution d'environ 30%. De nombreuses fonctions hydroxyles ont été créées.

Bien que la Tg soit diminuée d'environ 30°C, la température de dégradation correspondant à 5% de perte de masse a, elle aussi, diminuée de 45°C pour BL et 83°C pour ELL. La plage de température accessible pour la transformation de la matière s'est donc refermée.

Réaliser la plastification interne de l'acétate de cellulose à l'aide des lactates ne semble pas être une voie prometteuse. Cependant le greffage peut être amélioré par extrusion réactive car il serait réalisé à des températures supérieures, de plus c'est un procédé de masse (sans solvant) qui admet des taux de cisaillement beaucoup plus importants.

5.3.2 Greffage par extrusion réactive

Les lactates étant de bons plastifiants externes de l'acétate de cellulose, leurs potentiels à réagir avec lors d'un procédé d'extrusion ont été étudiés.

Plusieurs procédés ont été mis en œuvre :

- Extrusion à différentes températures en présence ou non de catalyseur (TBD),
- Plusieurs cycles d'extrusion pour augmenter le temps de séjour
- Pré-plastification de la matière lors d'un cycle d'extrusion à basse température sans catalyseur puis deuxième cycle d'extrusion avec ajout d'une solution concentrée en catalyseur
- Pré-imprégnation de la poudre d'acétate de cellulose avec le catalyseur, puis extrusion.

Des taux de greffages très faibles ont été obtenus à chaque fois ($DS \leq 0.06$).

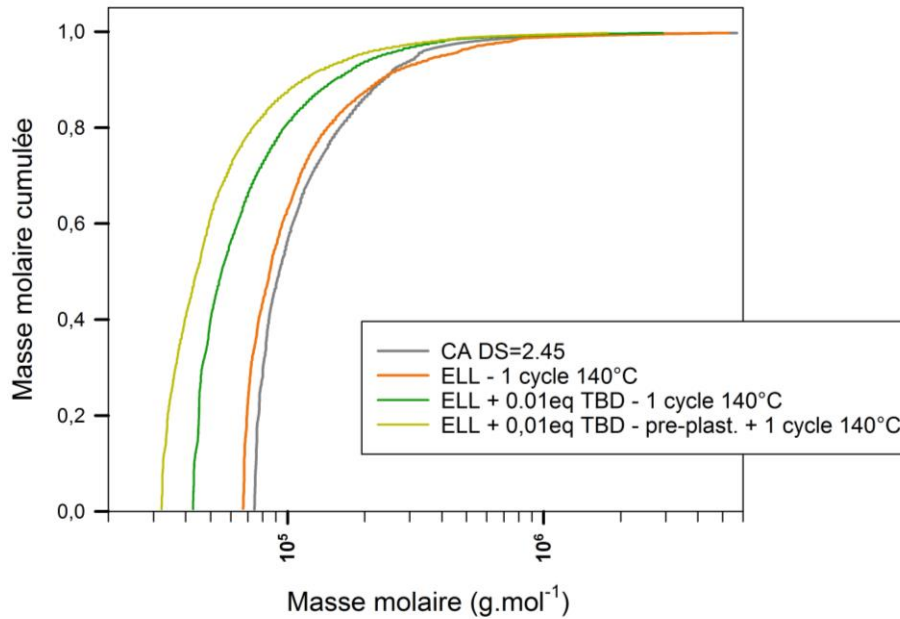


Figure 132 : Masse molaire cumulée d'échantillon d'acétate de cellulose estérifié par les lactates après extrusion réactive obtenue par SEC.

La température de transition vitreuse a diminué de 20°C maximum. Mais cette baisse semble être attribuée à la fois au DS de greffage et à la dégradation des chaînes. En effet, même des températures relativement basses pour un procédé d'extrusion, une forte diminution de la masse molaire est observée en présence de TBD (figure 132). Or, la nécessité d'un catalyseur basique pour faire réagir les lactates sur les groupements hydroxyles a été mis en évidence dans le chapitre 4. La pré-plastification qui est un procédé nécessitant deux cycles d'extrusion engendre encore plus de scission de chaînes.

Des tableaux regroupant les compositions ainsi que les propriétés thermiques des échantillons d'acétate de cellulose estérifiés par les lactates par un procédé d'extrusion réactive, se trouvent en annexe 6.

5.4 Conclusion

L'effet plastifiant externe des trois molécules étudiées dans ces travaux de thèse, ainsi que leurs potentiels à réagir avec les différentes fonctions présentes sur l'acétate de cellulose, ont été démontrés au cours des chapitres précédents.

Ce dernier chapitre a été dédié à l'étude du greffage sur le squelette AGU dans le but d'assurer la plastification interne de l'acétate de cellulose. Autrement dit, d'apporter du volume libre et de la mobilité aux chaînes, tout en diminuant le fort réseau de liaisons hydrogènes présent initialement.

Dans le cas du lactate d'éthyle et du lactate de butyle, de très faibles taux de greffage ont été obtenus tandis qu'une forte diminution de la masse molaire a été observée. Les lactates n'apparaissent pas comme des candidats efficaces pour réaliser la plastification interne de l'acétate de cellulose que ce soit par un procédé voie solvant ou par voie fondue à l'aide d'une extrudeuse bi-vis.

L'estérification des groupes hydroxyles du squelette en AGU en utilisant l'acide octanoïque comme plastifiant interne semble être une voie prometteuse. En effet, 40% des fonctions -OH ont été substituées par un procédé d'extrusion réactive en présence de HCl. L'acétate octanoate de cellulose obtenu dans ce cas-là présente les avantages suivants :

- Diminution de la température de transition vitreuse de 60°C relevée par DMA, diminution de la température de fusion de 30°C relevée par DSC et conservation des températures de dégradation observées en ATG : fenêtre de processabilité du polymère plus importante
- Quasi-total disparition de la cristallinité : indication d'une structure avec plus d'espacement entre les chaînes, avec plus de volume libre et diminution du fort réseau liaisons hydrogènes inter et intra-moléculaires initial
- Conservation de la masse molaire, pas de dégradation liée au procédé et au catalyseur.
- Propriétés mécaniques du matériau améliorées, plus rigide et plus résistant mais également plus déformable : conservation du module de Young, contrainte maximale et à la rupture plus élevées, allongement à la rupture doublé.
- Transparence

Ce nouveau matériau semble donc présenter de nombreux avantages face à l'acétate de cellulose traditionnel, n'ayant pas subi de traitement réactif.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

De part ces propriétés thermiques, l'acétate de cellulose ne peut être transformé en voie fondue sans l'ajout d'un aide process, l'ajout de 15 à 35% de plastifiant est généralement nécessaire. Or, cette quantité importante d'additif dans les mélanges conduit généralement à sa migration en surface entraînant une modification des propriétés à long terme du matériau, telles que sa stabilité thermique et/ou sa stabilité dimensionnelle. C'est pourquoi, le traitement réactif à l'état fondu de l'acétate de cellulose semble être une approche prometteuse.

Une fois que la capacité des trois molécules sélectionnées à assurer la plastification externe de l'acétate de cellulose a été démontrée, il a été proposé d'étudier les possibilités de réactions entre ces molécules et les différentes fonctions présentes sur chaque unité AGU à l'aide de réactions modèles. Le greffage a ensuite été réalisé directement sur l'acétate de cellulose en voie solvant et en voie fondue à l'aide d'une extrudeuse bi-vis.

Ce travail de thèse s'est composé de 5 chapitres.

Le premier chapitre, consacré à une analyse bibliographique, nous a permis de prendre connaissance de l'état de la littérature scientifique sur la plastification interne et externe de l'acétate de cellulose. La plastification interne réalisée à l'aide de molécules incorporées au mélange sans liaisons covalentes s'est avérée relativement complexe (différentes phases dans le mélange, influence sur les propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques). La plastification interne de l'acétate de cellulose est quant à elle peu décrite. La modification chimique de l'acétate de cellulose est essentiellement réalisée en voie solvant ou par polymérisation par ouverture de cycle du lactide ou des caprolactones.

Un second chapitre a été dédié à la description des différents matériaux et des différentes méthodes de productions d'échantillons et de caractérisations abordées dans ce manuscrit.

Le troisième chapitre a permis d'étudier le comportement des mélanges d'acétate de cellulose plastifiés externes. L'observation des différentes températures de relaxations, de la cristallinité et de l'organisation moléculaire a permis d'appréhender les valeurs de températures de transition obtenues et d'étudier la miscibilité des deux composants (plastifiant/matrice polymère).

En effet, pour de faible taux de plastifiant, le mélange se comporte classiquement, il est miscible et une forte diminution de la Tg est observée.

En augmentant le taux d'acide octanoïque une démixtion se produit et une phase constituée uniquement d'acide se crée, attirant vers elle l'acide précédemment dispersé entre les chaînes qui assuraient la fonction de plastification. Une augmentation de la température de transition est alors observée.

Pour les lactates, en augmentant le taux, deux phases sont apparues, introduisant ainsi le concept de phase riche en CA et de phase riche en plastifiant. Pour des taux encore supérieurs, une perte de cristallinité a été observée. Puis, pour les systèmes fortement plastifiés, une structure moléculaire plus « ouverte » a été constatée, les chaînes d'acétate de cellulose se dissolvent dans les lactates.

Les propriétés rhéologiques et mécaniques de ces mélanges ont également été analysées et comparées aux valeurs obtenues avec un plastifiant « écologique » couramment utilisé dans l'industrie : la triacétine. L'augmentation du taux de plastifiant entraîne une diminution de la viscosité et du temps de relaxation, ainsi qu'une amélioration des propriétés mécaniques. La plastification externe rend les matériaux plus souples et malléables.

Le chapitre trois a permis de démontrer qu'il est possible de transformer en voie fondue, et notamment par un procédé d'extrusion, des mélanges CA/acide octanoïque et CA/lactates d'éthyle et de butyle. Le but du quatrième chapitre a donc été d'étudier les réactions pouvant intervenir entre les fonctions présentes sur la chaîne d'acétate de cellulose et ces plastifiants. Pour ce faire, des molécules modèles ont été utilisées. Le cyclohexanol a été choisi pour simuler la réactivité des groupes hydroxyles et l'acétate de cyclohexyle pour simuler celle des groupes acétyles. L'établissement de ces réactions modèles a permis d'étudier la cinétique des réactions mais a également permis de prédire les structures des esters de cellulose pouvant être obtenues après extrusion réactive.

En effet, lors d'une catalyse acide, l'acide octanoïque ne réagit qu'avec les fonctions hydroxyles à l'origine du fort réseau de liaisons-H inter et intra-moléculaires présent dans la matière. Le degré de substitution en fonctions acétyles est donc inchangé tandis que le DS de 0.55 auparavant attribué au -OH se partagera désormais entre fonctions octanoyles et hydroxyles.

En présence de TBD, les lactates réagissent quant à eux avec les fonctions hydroxyles et acétyles par trans-estérification. Ces réactions mènent à la formation de groupements acyles issus des lactates ou de leurs dimères ainsi qu'à la formation de nouveaux groupements hydroxyles. Il apparaît donc très difficile de conclure quant aux diverses proportions de chaque espèce sur l'AGU après le procédé d'extrusion réactive.

Les plastifiants ayant démontré leur capacité à réagir avec les fonctions disponibles sur l'acétate de cellulose, il était désormais possible de les nommer « plastifiants réactifs ».

Le cinquième chapitre a été consacré à l'étude des réactions entre l'acétate de cellulose et les lactates ou l'acide octanoïque. Ces réactions de greffage ont été réalisées en voie solvant et également en voie fondue en utilisant une extrudeuse bi-vis. Dans le cas de la réaction avec les lactates catalysée par le TBD, de faibles taux de greffage accompagnés d'une forte dégradation des masses molaires ont été observés. Cependant, l'acide octanoïque est lui, apparu comme un plastifiant interne efficace. En effet, jusqu'à 40% des groupements -OH ont été substitués par des groupements octanoyles en extrusion réactive. L'acétate octanoate de cellulose ainsi obtenue présente de meilleures propriétés thermiques (diminution de la température de transition vitreuse de 60°C et de la température de fusion de 30°C), de meilleures propriétés mécaniques (conservation du module de Young, contrainte maximale et à la rupture plus élevées, allongement à la rupture doublé) ainsi qu'une quasi-total disparition de la cristallinité.

Le greffage de groupements octanoyles a donc permis d'obtenir une structure plus ouverte, avec plus de volume libre et diminution du fort réseau liaisons hydrogènes inter et intra-moléculaires initial, tout en conservant la masse molaire et la transparence du matériau.

Afin d'augmenter le DS de greffage en fonction octanoyle, il serait opportun de tester de nouveaux catalyseurs acides. La matière n'ayant pas subi de dégradation, un nouveau profil de vis contenant plus d'éléments restrictifs (pas inverses et malaxeurs), dans le but d'augmenter le temps de séjour, le mélange et le cisaillement, pourrait également être favorable au greffage.

L'étude des esters de cellulose obtenus a été rendue possible par un procédé de solubilisation/précipitation de la matière afin de s'affranchir de l'effet du plastifiant libre, non greffé, présent en fin d'extrusion. C'est un procédé long, qui nécessite de grandes quantités de solvant pour la purification d'une petite quantité de matière. Il n'est donc pas adapté à la production à l'échelle industrielle.

Un évent de dégazage associé à une pompe à vide en fin d'extrudeuse, permet d'éliminer une partie du plastifiant n'ayant pas réagi. Comme indiqué dans la partie « 1.7.3.5 *Le dégazage* », la théorie de Flory-Huggins donne les zones de compatibilité et d'incompatibilité des systèmes polymère-plastifiant en fonction de paramètres telles que la température, la pression et la pression de vapeur saturante du soluté dans les conditions imposées (calculé d'après les coefficients d'Antoine).

Lorsque les conditions de température et de pression imposées dans la zone de dégazage, mettent en évidence une zone dans laquelle le mélange est hors état d'équilibre, une partie du plastifiant est extraite.

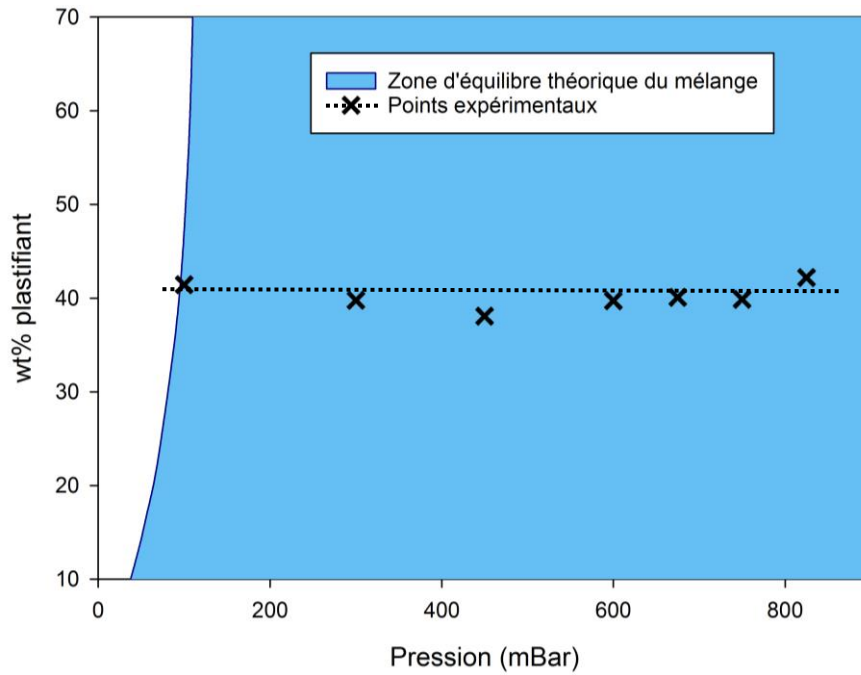


Figure 133 : Fraction d'acide octanoïque dans le mélange CA/AO à 170°C en fonction de la pression. Valeurs théoriques obtenues d'après la théorie de Flory-Huggins.

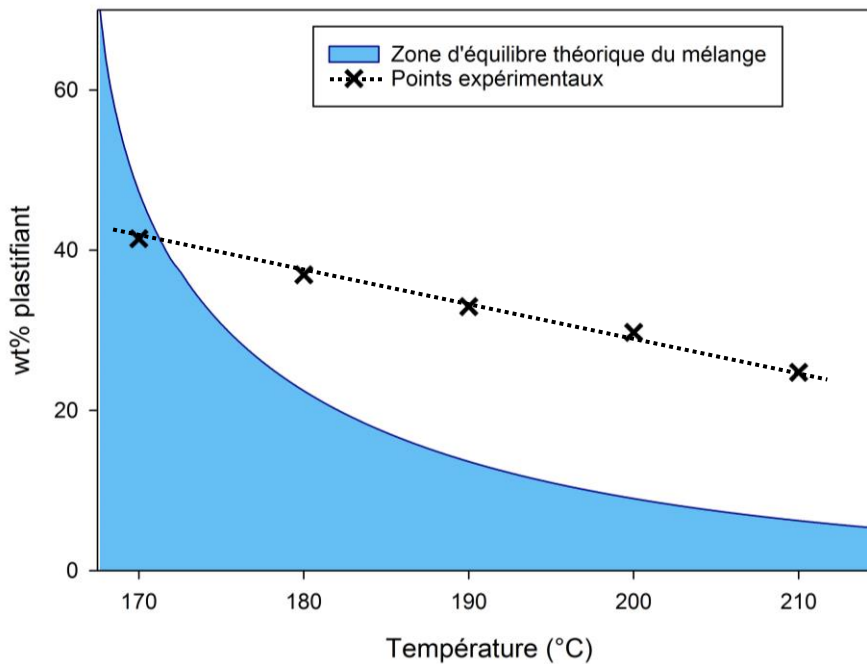


Figure 134 : Fraction d'acide octanoïque dans le mélange CA/AO à 100mBar en fonction de la température. Valeurs théoriques obtenues d'après la théorie de Flory-Huggins.

Afin de vérifier la faisabilité d'un tel procédé, un mélange contenant exactement 42wt% d'acide octanoïque est extrudé sans catalyseur et différentes conditions de température et de pression sont imposées dans la zone de dégazage. Le taux de plastifiant externe est ensuite déterminé par analyse RNM du proton.

Pour réaliser le greffage par extrusion réactive tout en conservant la masse molaire de la chaîne d'acétate de cellulose, la température de l'extrudeuse était fixée à 170°C. C'est pourquoi différentes pressions, de 800 à 100mBars, ont été testées à cette température-là. D'après la théorie de Flory-Huggins, les conditions de température et de pression imposées correspondaient toutes à la zone de stabilité du mélange. Les analyses RNM ont également révélé une composition constante du mélange (figure 133). A 170°C, seules des pressions inférieures à 100mBars permettraient d'extraire une partie du plastifiant libre.

Il a ensuite été choisi d'observer l'effet de la température au vide maximum pouvant être atteint, soit à une pression de 100mBars (figure 134). Théoriquement, au-delà de 173°C le mélange polymère plastifiant dans les proportions initiales n'est plus compatible, une partie de l'acide octanoïque devrait être extraite. Une diminution du taux de plastifiant avec l'augmentation de la température a été observée. Cependant la diminution du taux de plastifiant est plus faible que d'après la théorie. En effet à 210°C, le mélange contenait encore 24 wt% d'acide octanoïque. Or, si toute la matière qui avait traversé la zone se trouvait dans les conditions de température et de pression imposées, seule 6wt% d'acide octanoïque devrait être présent dans le mélange.

Ce procédé a permis d'extraire plus de 40wt% du plastifiant initialement présent dans le mélange. Afin de l'optimiser, le temps de séjour dans la zone d'extraction peut être augmenté. Il serait également possible d'utiliser deux points d'extraction. Cela permettrait d'imposer les conditions de température et de pression à une plus grande quantité de matière.

Références

- [1] European Bioplastics, « Bioplastics facts & figures ». 2017.
- [2] N. Jarroux, « Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications », *Ref TIP142WEB - Chim. Verte*, 2008.
- [3] C. Gómez H. *et al.*, « Vegetable nanocellulose in food science: A review », *Food Hydrocoll.*, vol. 57, p. 178-186, 2016.
- [4] F. Roig, *Transitions et dynamique relaxationnelle de polymères issus de la paroi végétale*. Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.
- [5] M. Fontanille, Y. Gnanou, et J.-M. Lehn, *Chimie et physico-chimie des polymères*. Paris: Dunod, 2002.
- [6] O. Biganska, *Etude physico-chimique des solutions de cellulose dans la N-Méthylmorpholine-N-Oxyde*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.
- [7] 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.
- [8] 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, p. 10, 2010.
- [9] M. M. L. Loo, R. Hashim, et C. P. Leh, « Recycling of valueless paper dust to a low grade cellulose acetate: Effect of pretreatments on acetylation », *BioResources*, vol. 7, n° 1, p. 1068-1083-1083, 2012.
- [10] M. Spinu, *Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.
- [11] O. Olabisi et K. Adewale, *Handbook of Thermoplastics*. CRC Press, 1997.
- [12] P. Schützenberger, « Action de l'acide acétique anhydre sur la cellulose, l'amidon, les sucres, la mannite et ses congénères, les glucosides et certaines matières colorantes végétales », *Compt Rend*, vol. 61, p. 485-486, 1865.
- [13] 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.
- [14] G. W. Miles, « Process of making cellulose esters », US733729A, 1903.
- [15] P. Rustemeyer, « 5.2 CA filter tow for cigarette filters », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 267-292, 2004.
- [16] MarketsandMarkets, « Cellulose Acetate Market by Type & Application - Global Forecast 2022 », 2018.
- [17] J. Puls, S. A. Wilson, et D. Hölder, « Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review », *J. Polym. Environ.*, vol. 19, n° 1, p. 152-165, 2011.
- [18] D. N.-S. Hon, *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*, 1st Edition. CRC Press, 1995.

- [19] 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.
- [20] Y. Tezuka et Y. Tsuchiya, « Determination of substituent distribution in cellulose acetate by means of a ^{13}C NMR study on its propanoated derivative », *Carbohydr. Res.*, vol. 273, n° 1, p. 83-91, 1995.
- [21] R. P. Rich, « Cellulose Ester Plastics (Organic) », in *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*, American Cancer Society, 2005.
- [22] S. Paunonen, « Strength and Barrier Enhancements of Cellophane and Cellulose Derivative Films: A Review », *BioResources*, vol. 8, n° 2, p. 3098-3121-3121, 2013.
- [23] D. N.-S. Hon et N. Shiraishi, *Wood and Cellulosic Chemistry, Second Edition, Revised, and Expanded*. CRC Press, 2000.
- [24] Y. B. Yu BAO, *Cellulose acetate/plasticizer systems: structure, morphology and dynamics*. Universite Claude Bernard - Lyon I, 2015.
- [25] A. Bendaoud, *Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymeres biosources : application a l'amidon et a l'acetate de cellulose*. Universite Jean Monnet - Saint-Etienne, 2014.
- [26] M. Bandres, « Synthèse de solvants et plastifiants d'origine naturelle selon une démarche d'éco-conception. Application à la formulation de vernis à ongles », Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [27] 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.
- [28] 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, p. 255-268, 1996.
- [29] T. Hatakeyama et H. Hatakeyama, *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites*. Springer Netherlands, 2004.
- [30] 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.
- [31] M. Scandola et G. Ceccorulli, « Viscoelastic properties of cellulose derivatives: 1. Cellulose acetate », *Polymer*, vol. 26, n° 13, p. 1953-1957, 1985.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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. 13379-13398, 2013.
- [35] C. Duval, *Matières plastiques et environnement recyclage, valorisation, biodégradabilité, écoconception*. Paris: L'Usine nouvelle : Dunod, 2009.
- [36] P. Wojciechowska, *The Effect of Concentration and Type of Plasticizer on the Mechanical Properties of Cellulose Acetate Butyrate Organic-Inorganic Hybrids*. 2012.
- [37] G. Wypych, *Handbook of Plasticizers*. Elsevier, 2017.
- [38] P. Verrier, « Plastifiant », *Tech. Ing.*, 1992.
- [39] R. Quintana, O. Persenaire, Y. Lemmouchi, L. Bonnaud, et P. Dubois, « Grafted d/l-lactide to cellulose acetate by reactive melt processing: Its role as CA/PLA blend compatibilizer », *Eur. Polym. J.*, vol. 57, p. 30-36, 2014.

- [40] 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.
- [41] T. G. Fox, « Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Poly-mer System », *Bull Am Phys Soc*, vol. 1, p. 123, 1956.
- [42] O. A. Fridman, « Structural-relaxation Mechanism of Glassy-like Polymers Plasticization », *Am. J. Polym. Sci.*, vol. 3, n° 2, p. 7-12, 2013.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] K. Kawai et Y. Hagura, « Discontinuous and heterogeneous glass transition behavior of carbohydrate polymer-plasticizer systems », *Carbohydr. Polym.*, vol. 89, n° 3, p. 836-841, 2012.
- [46] R. W. Seymour, S. Weinhold, et S. K. Haynes, « Mechanical and dielectric relaxation in cellulose esters », *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 16, n° 3, p. 337-353, 1979.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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. Basel Switz.*, vol. 7, n° 12, p. 7752-7769, 2014.
- [52] X. Dreux, J.-C. Majesté, C. Carrot, A. Argoud, et C. Vergelati, « Viscoelastic behaviour of cellulose acetate/triacetin blends by rheology in the melt state », *Carbohydr. Polym.*, vol. 222, p. 114973, 2019.
- [53] R. Lamartine et J.-P. Scharff, « Estérification », *Tech. Ing. Procédés Ind. Base En Chim. Pétrochim.*, 1998.
- [54] G.-E. Senon, *L'indispensable de chimie organique: résumé de cours*. Paris: Éditions H₂O, 2006.
- [55] S. Touhtouh, F. Becquart, et M. Taha, « Graft copolymers synthesis by dynamic covalent reorganization of polycaprolactone and poly(ethylene-co-vinyl alcohol) », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 123, n° 5, p. 3145-3153, 2012.
- [56] V. Lapinte, « Polymérisation par ouverture de cycle de métathèse de monomères hétérofonctionnels : potentialités pour l'élaboration de copolymères gréffés et de supports pour la synthèse en parallèle », Thèse de doctorat, Le Mans, 2002.
- [57] B. Imre et B. Pukánszky, « Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends », *Eur. Polym. J.*, vol. 49, n° 6, p. 1215-1233, 2013.
- [58] A. Carlmark, E. Larsson, et E. Malmström, « Grafting of cellulose by ring-opening polymerisation – A review », *Eur. Polym. J.*, vol. 48, n° 10, p. 1646-1659, 2012.

- [59] T. Badel, *Synthese de copolymères par greffage radicalaire de méthacrylate de méthyle sur polyoléfine par extrusion réactive, en vue de la nanostructuration*. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005.
- [60] S. TOUHTOUH, *Réaction d'échange alcool / ester : alcoolise : application aux polymères*. Université Jean Monnet, 2011.
- [61] M. Boulven, G. Quintard, A. Cottaz, C. Joly, A. Charlot, et E. Fleury, « Homogeneous acylation of Cellulose diacetate: Towards bioplastics with tuneable thermal and water transport properties », *Carbohydr. Polym.*, vol. 206, p. 674-684, 2019.
- [62] Y. Teramoto et Y. Nishio, « Cellulose diacetate-graft-poly(lactic acid)s: synthesis of wide-ranging compositions and their thermal and mechanical properties », *Polymer*, vol. 44, n° 9, p. 2701-2709, 2003.
- [63] G. Számel, A. Domján, S. Klébert, et B. Pukánszky, « Molecular structure and properties of cellulose acetate chemically modified with caprolactone », *Eur. Polym. J.*, vol. 44, n° 2, p. 357-365, 2008.
- [64] 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.
- [65] B. Vidéki, S. Klébert, et B. Pukánszky, « Grafting of caprolacton to cellulose acetate by reactive processing », *Eur. Polym. J.*, vol. 41, n° 8, p. 1699-1707, 2005.
- [66] H. Hatakeyama, T. Yoshida, et T. Hatakeyama, « The Effect of Side Chain Association on Thermal and Viscoelastic Properties: Cellulose acetate based polycaprolactones », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 59, n° 1-2, p. 157-168, 2000.
- [67] Y. Teramoto, M. Yoshioka, N. Shiraishi, et Y. Nishio, « Plasticization of cellulose diacetate by graft copolymerization of ϵ -caprolactone and lactic acid », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, n° 14, p. 2621-2628, 2002.
- [68] M. Yoshioka, N. Hagiwara, et N. Shiraishi, « Thermoplasticization of cellulose acetates by grafting of cyclic esters », *Cellulose*, vol. 6, n° 3, p. 193-212, 1999.
- [69] J. Leguy, « Periodate oxidation of cellulose for internal plasticization and materials design », Université Grenoble Alpes, 2018.
- [70] H. Hu *et al.*, « Green mechanical activation-assisted solid phase synthesis of cellulose esters using co-reactant: Effect of chain length of fatty acids on reaction efficiency and structure properties of products », *RSC Adv*, vol. 5, 2015.
- [71] J. Peydecastaing, C. Vaca-Garcia, et E. Borredon, « Bi-acylation of cellulose: determining the relative reactivities of the acetyl and fatty-acyl moieties », *Cellulose*, vol. 18, n° 4, p. 1015-1021, 2011.
- [72] C. Vaca-Garcia et M. E. Borredon, « Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: reactions with fatty acids », *Bioresour. Technol.*, vol. 70, n° 2, p. 135-142, 1999.
- [73] S. Virtanen, R. Talja, et S. Vuoti, « Synthesis and melt processing of cellulose esters for preparation of thermoforming materials and extended drug release tablets », *Carbohydr. Polym.*, vol. 177, p. 105-115, 2017.
- [74] A. Biswas, R. L. Shogren, et J. L. Willett, « Solvent-free process to esterify polysaccharides », *Biomacromolecules*, vol. 6, n° 4, p. 1843-1845, 2005.
- [75] C. Vaca-Garcia, G. Gozzelino, W. G. Glasser, et M. E. Borredon, « Dynamic mechanical thermal analysis transitions of partially and fully substituted cellulose fatty esters », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 41, n° 3, p. 281-288, 2003.
- [76] J. Hafrén et A. Córdova, « Direct Organocatalytic Polymerization from Cellulose Fibers », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 26, n° 2, p. 82-86, 2005.

- [77] H. Lönnberg, Q. Zhou, H. Brumer, T. T. Teeri, E. Malmström, et A. Hult, « Grafting of Cellulose Fibers with Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(l-lactic acid) via Ring-Opening Polymerization », *Biomacromolecules*, vol. 7, n° 7, p. 2178-2185, 2006.
- [78] L. Carlsson, S. Utsel, L. Wågberg, E. Malmström, et A. Carlmark, « Surface-initiated ring-opening polymerization from cellulose model surfaces monitored by a Quartz Crystal Microbalance », *Soft Matter*, vol. 8, n° 2, p. 512-517, 2011.
- [79] S. A. Pendergraph, G. Klein, M. K. G. Johansson, et A. Carlmark, « Mild and rapid surface initiated ring-opening polymerisation of trimethylene carbonate from cellulose », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 40, p. 20737-20743, 2014.
- [80] R. H. Marchessault et Y. Deslandes, « Fine structure of (1 \rightarrow 3)- β -d-glucans: curdlan and paramylon », *Carbohydr. Res.*, vol. 75, p. 231-242, 1979.
- [81] K. Salimi, M. Yilmaz, Z. M. O. Rzaev, et E. Piskin, « Controlled graft copolymerization of lactic acid onto starch in a supercritical carbon dioxide medium », *Carbohydr. Polym.*, vol. 114, p. 149-156, 2014.
- [82] Q. Gong, L.-Q. Wang, et K. Tu, « In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization », *Carbohydr. Polym.*, vol. 64, n° 4, p. 501-509, 2006.
- [83] A. Biswas, R. L. Shogren, G. Selling, J. Salch, J. L. Willett, et C. M. Buchanan, « Rapid and environmentally friendly preparation of starch esters », *Carbohydr. Polym.*, vol. 74, n° 1, p. 137-141, 2008.
- [84] H. Gan *et al.*, « Synthesis, properties and molecular conformation of paramylon ester derivatives », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 145, p. 142-149, 2017.
- [85] H. Marubayashi, K. Yukinaka, Y. Enomoto-Rogers, A. Takemura, et T. Iwata, « Curdlan ester derivatives: Synthesis, structure, and properties », *Carbohydr. Polym.*, vol. 103, p. 427-433, 2014.
- [86] C. Samuel, Y. Chalamet, F. Boisson, J.-C. Majesté, F. Becquart, et E. Fleury, « Highly efficient metal-free organic catalysts to design new Environmentally-friendly starch-based blends », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 52, n° 4, p. 493-503, 2014.
- [87] F. Becquart, Y. Chalamet, J. Chen, Y. Zhao, et M. Taha, « Poly[ethylene-co-(vinyl alcohol)]-graft-poly(ϵ -caprolactone) Synthesis by Reactive Extrusion, 1 - Structural and Kinetic Study », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 294, n° 10, p. 643-650, 2009.
- [88] J.-F. Agassant et P. Avenas, *Mise en forme des polymères (4e éd.): Approche thermomécanique de la plasturgie*. Lavoisier, 2014.
- [89] B. Vergnes et M. Chapet, « Extrusion Procédés d'extrusion bivis », *Tech. Ing. Plasturgie Procédés Extrus.*, 2001.
- [90] S. E. Choulak, « Modélisation et Commande d'un procédé d'Extrusion Réactive », phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2004.
- [91] F. Berzin et G.-H. Hu, « Procédés d'extrusion réactive », *Tech. Ing. Plasturgie Procédés Extrus.*, 2004.
- [92] R. A. de Graaf, M. Rohde, et L. P. B. M. Janssen, « A novel model predicting the residence-time distribution during reactive extrusion », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, n° 23, p. 4345-4356, 1997.
- [93] I. Pesneau, M. F. Champagne, et M. A. Huneault, « Glycidyl methacrylate-grafted linear low-density polyethylene fabrication and application for polyester/polyethylene bonding », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, n° 5, p. 3180-3191, 2004.
- [94] K. J. Ganzeveld et L. P. B. M. Janssen, « The grafting of maleic anhydride on high density polyethylene in an extruder », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 32, n° 7, p. 467-474, 1992.
- [95] T. Bray *et al.*, « Developments in the synthesis of maleated polyolefins by reactive extrusion », *Macromol. Symp.*, vol. 129, n° 1, p. 109-118, 1998.

- [96] G. Moad, « The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, n° 1, p. 81-142, 1999.
- [97] Z. Tadmor et C. G. Gogos, « Chapter 8 - Devolatilization », in *Principles of Polymer Processing*, Second edition., John Wiley & Sons, 2013, p. 409-446.
- [98] C. L. Yaws, *The Yaws Handbook of Vapor Pressure: Antoine Coefficients*. Gulf Professional Publishing, 2015.
- [99] P. Dokolas, M. G. Looney, S. Musgrave, S. Poon, et D. Solomon, « Graft copolymerisation studies Part 1. Models related to polyolefins », *Polymer*, vol. 41, p. 3137-3145, 2000.
- [100] P. de Lanty, « Paramètres de solubilité - Clef du succès en formulation ! », *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 12, n° 4, p. 299-301, 2005.
- [101] C. M. Hansen, « The three dimensional solubility parameter », *Dan. Tech. Cph.*, vol. 14, 1967.
- [102] F. Perakis *et al.*, « Diffusive dynamics during the high-to-low density transition in amorphous ice », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 114, n° 31, p. 8193-8198, 2017.
- [103] K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. CRC Press, 2002.
- [104] C. Carrot et J. Guillet, « Viscoélasticité linéaire des polymères fondus », *Tech. Ing. Propr. Générales Plast.*, 1999.
- [105] X. Dreux, « Comportement viscoélastique à l'état fondu et structure d'acétates de cellulose plastifiés », Université de Lyon, 2019.
- [106] C. Carrot et J. Guillet, « Viscoélasticité non linéaire des polymères fondus », *Tech. Ing. Propr. Générales Plast.*, 2000.
- [107] 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.
- [108] 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.
- [109] T. G. Fawcett *et al.*, « Reference materials for the study of polymorphism and crystallinity in celluloses », *Powder Diffr.*, vol. 28, n° 1, p. 18-31, 2013.
- [110] C. Bao, « Cellulose acetate / plasticizer systems: structure, morphology and dynamics », Theses, Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.
- [111] J. Wu, J. Zhang, H. Zhang, J. He, Q. Ren, et M. Guo, « Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid », *Biomacromolecules*, vol. 5, n° 2, p. 266-268, 2004.
- [112] D. H. Lee, J. H. Lee, M. S. Cho, S. H. Choi, Y. K. Lee, et J. D. Nam, « Viscoelastic characteristics of plasticized cellulose nanocomposites », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, n° 1, p. 59-65, 2005.
- [113] G. Wypych, Éd., « 10 - EFFECT OF PLASTICIZERS ON PROPERTIES OF PLASTICIZED MATERIALS », in *Handbook of Plasticizers (Second Edition)*, Boston: William Andrew Publishing, 2012, p. 209-306.
- [114] E. Biańska-Florjańczyk et Z. Florjańczyk, « Chapter 22 - Solubility of Plasticizers, Polymers and Environmental Pollution », in *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, T. M. Letcher, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 397-408.
- [115] M. Rahman et C. S. Brazel, « The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, n° 12, p. 1223-1248, 2004.
- [116] C. S. M. Pereira, V. M. T. M. Silva, et A. E. Rodrigues, « Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review », *Green Chem.*, vol. 13, n° 10, p. 2658-2671, 2011.

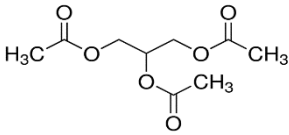
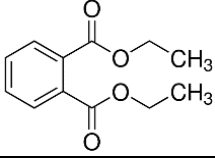
- [117] H. Lizhi, K. Toyoda, et I. Ihara, « Dielectric properties of edible oils and fatty acids as a function of frequency, temperature, moisture and composition », *J. Food Eng.*, vol. 88, n° 2, p. 151-158, 2008.
- [118] M. K. M. Nair, J. Joy, P. Vasudevan, L. Hinckley, T. A. Hoagland, et K. S. Venkitanarayanan, « Antibacterial Effect of Caprylic Acid and Monocaprylin on Major Bacterial Mastitis Pathogens », *J. Dairy Sci.*, vol. 88, n° 10, p. 3488-3495, 2005.
- [119] L. Lomba, B. Giner, E. Zuriaga, I. Gascón, et C. Lafuente, « Thermophysical properties of lactates », *Thermochim. Acta*, vol. 575, p. 305-312, 2014.
- [120] T. Inoue, Y. Hisatsugu, M. Suzuki, Z. Wang, et L. Zheng, « Solid–liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures: 3. Mixtures of oleic acid with capric acid (decanoic acid) and caprylic acid (octanoic acid) », *Chem. Phys. Lipids*, vol. 132, n° 2, p. 225-234, 2004.
- [121] J. Kaiser, « Panel Cautiously Confirms Low-Dose Effects », *Science*, vol. 290, n° 5492, p. 695-697, 2000.
- [122] V. Phuong, S. Verstichel, P. Cinelli, I. Anguillesi, M. Coltelli, et A. Lazzeri, « Cellulose Acetate Blends - Effect of Plasticizers on Properties and Biodegradability », *J. Renew. Mater.*, vol. 2, 2014.
- [123] K. J. Edgar *et al.*, « Advances in cellulose ester performance and application », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, n° 9, p. 1605-1688, 2001.
- [124] G. Rodrigues Filho *et al.*, « Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper », *Carbohydr. Polym.*, vol. 73, n° 1, p. 74-82, 2008.
- [125] C. M. Buchanan, R. M. Gardner, et R. J. Komarek, « Aerobic biodegradation of cellulose acetate », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 47, n° 10, p. 1709-1719, 1993.
- [126] 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.
- [127] 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.*, vol. 71, p. 28-34, 2015.
- [128] 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.
- [129] 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, 2015.
- [130] P. F. Kusy, « Transesterification of vegetable oils for fuels. », *Transesterification Veg. Oils Fuels*, n° No. 4-82, p. 127-137, 1982.
- [131] E. Ahn, M. Koncar, M. Mittelbach, et R. Marr, « A Low-Waste Process for the Production of Biodiesel », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 30, n° 7-9, p. 2021-2033, 1995.
- [132] J. Otera, « Transesterification », *Chem. Rev.*, vol. 93, n° 4, p. 1449-1470, 1993.
- [133] U. Schuchardt, R. Sercheli, et R. M. Vargas, « Transesterification of vegetable oils: a review », *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 9, n° 3, p. 199-210, 1998.
- [134] C. E. Rehberg, W. A. Faucette, et C. H. Fisher, « Preparation and Properties of Secondary and Branched-Chain Alkyl Acrylates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 66, n° 10, p. 1723-1724, 1944.
- [135] C. E. Rehberg et C. H. Fisher, « Preparation and Properties of the n-Alkyl Acrylates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 66, n° 7, p. 1203-1207, 1944.
- [136] R. W. Taft, M. S. Newman, et F. H. Verhoek, « The Kinetics of the Base-catalyzed Methanolysis of Ortho, Meta and Para Substituted 1-Menthyl Benzoates^{1,2} », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, n° 10, p. 4511-4519, 1950.

- [137] J. H. Billman, W. T. Smith, et J. L. Rendall, « Anticonvulsants. V.1 Esters of γ -Diethylamino- α -phenylbutyric Acid », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, n° 8, p. 2058-2059, 1947.
- [138] D. S. Wulfman, B. McGiboney, et B. W. Peace, « Preparation and Use of t-Butyl Esters: Selective Transesterification. », *Synthesis*, vol. 1972, n° 1, p. 49-49, 1972.
- [139] R. A. Rossi et R. H. De Rossi, « Preparation of benzoate esters of tertiary alcohols by transesterification », *J. Org. Chem.*, vol. 39, n° 6, p. 855-856, 1974.
- [140] D. Seebach, E. Hungerbühler, R. Naef, P. Schnurrenberger, B. Weidmann, et M. Züger, « Titanate-Mediated Transesterifications with Functionalized Substrates », *Synthesis*, vol. 1982, n° 2, p. 138-141, 1982.
- [141] S. Dassy, H. Wiame, et F. C. Thyron, « Kinetics of the liquid phase synthesis and hydrolysis of butyl lactate catalysed by cation exchange resin », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 59, n° 2, p. 149-156, 1994.
- [142] K.-T. Li, C.-K. Wang, I. Wang, et C.-M. Wang, « Esterification of lactic acid over TiO₂-ZrO₂ catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 392, n° 1, p. 180-183, 2011.
- [143] P. P. Barve, I. Rahman, et B. D. Kulkarni, « Pilot Plant Study of Recovery of Lactic Acid from Ethyl Lactate », *Org. Process Res. Dev.*, vol. 13, n° 3, p. 573-575, 2009.
- [144] R. Kumar et S. M. Mahajani, « Esterification of Lactic Acid with n-Butanol by Reactive Distillation », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n° 21, p. 6873-6882, 2007.
- [145] P. Delgado, M. T. Sanz, S. Beltrán, et L. A. Núñez, « Ethyl lactate production via esterification of lactic acid with ethanol combined with pervaporation », *Chem. Eng. J.*, vol. 165, n° 2, p. 693-700, 2010.
- [146] K. Tanaka, R. Yoshikawa, C. Ying, H. Kita, et K. Okamoto, « Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aided esterification of lactic acid with ethanol », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, n° 9, p. 1577-1584, 2002.
- [147] P. T. Anastas et J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, 2000.
- [148] J. J. Clary, V. J. Feron, et J. A. van Velthuisen, « Safety Assessment of Lactate Esters », *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 27, n° 2, p. 88-97, 1998.
- [149] S. Aparicio et R. Alcalde, « The green solvent ethyl lactate: an experimental and theoretical characterization », *Green Chem.*, vol. 11, n° 1, p. 65-78, 2009.
- [150] U. Schuchardt, R. M. Vargas, et G. Gelbard, « Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 99, n° 2, p. 65-70, 1995.
- [151] R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, et J. L. Hedrick, « Triazabicyclodecene: A Simple Bifunctional Organocatalyst for Acyl Transfer and Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 14, p. 4556-4557, 2006.
- [152] L. Zhang, F. Norder, R. C. Pratt, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, et C. G. Wade, « Phosphazene Bases: A New Category of Organocatalysts for the Living Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters », *Macromolecules*, vol. 40, n° 12, p. 4154-4158, 2007.
- [153] K. Kaupmees, A. Trummal, et I. Leito, « Basicities of Strong Bases in Water: A Computational Study », *Croat. Chem. Acta*, vol. 87, n° 4, p. 385-395, 2014.
- [154] N. S. Asthana, A. K. Kolah, D. T. Vu, C. T. Lira, et D. J. Miller, « A Kinetic Model for the Esterification of Lactic Acid and Its Oligomers », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n° 15, p. 5251-5257, 2006.
- [155] H. Noureddini et D. Zhu, « Kinetics of transesterification of soybean oil », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 74, n° 11, p. 1457-1463, 1997.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Plastifiants courants

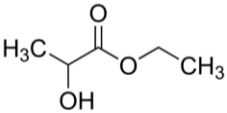
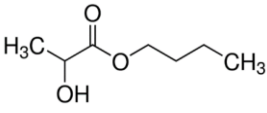
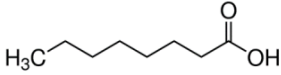
Le tableau ci-dessous reprend les principales informations liées aux plastifiants couramment utilisés (MM représente la masse molaire, VM le volume molaire et Bp le point d'ébullition).

	Triacétine	Diéthyl phtalate
Molécule		
Abréviation utilisée	TA	DEP
Nom IUPAC	2,3-diacetyloxypropyl acetate	diethyl benzene-1,2-dicarboxylate
N° CAS	102-76-1	84-66-2
Liste positive *	NON	NON
M _M (g.mol ⁻¹)	218,20	222,24
V _M (mL.mol ⁻¹) à 25°C	188,10	198,43
Bp (°C)	258	298-299
δ_d (J ^{1/2} .cm ^{-3/2})	16,21	17,29
δ_p (J ^{1/2} .cm ^{-3/2})	7,81	4,97
δ_h (J ^{1/2} .cm ^{-3/2})	10,57	8,40
δ_t (J ^{1/2} .cm ^{-3/2})	20,87	19,85

*RÈGLEMENT (UE) No 10/2011 DE LA COMMISSION du 14 janvier 2011

ANNEXE 2 : Plastifiant tests

Le tableau ci-dessous reprend les principales informations liées aux plastifiants tests utilisés (MM représente la masse molaire, VM le volume molaire et Bp le point d'ébullition).

	Lactate d'éthyle	Lactate de butyle	Acide Octanoïque
Molécule			
Abréviation utilisée	ELL	BL	AO
Nom IUPAC	ethyl (2S)-2-hydroxypropanoate	butyl 2-hydroxypropanoate	octanoic acid
N° CAS	687-47-8	138-22-7	124-07-2
Liste positive *	NON	OUI	OUI
M _M (g.mol ⁻¹)	118,13	146,18	144,21
V _M (mL.mol ⁻¹) à 25°C	113,37	148,56	158,47
Bp (°C)	154	185-187	237
δ _d (J ^{1/2} .cm ^{-3/2})	15,79	15,68	16,22
δ _p (J ^{1/2} .cm ^{-3/2})	6,17	4,71	2,65
δ _h (J ^{1/2} .cm ^{-3/2})	15,43	13,48	7,94
δ _t (J ^{1/2} .cm ^{-3/2})	22,93	21,21	18,25

*RÈGLEMENT (UE) No 10/2011 DE LA COMMISSION du 14 janvier 2011

ANNEXE 3 : Purification post-greffage

Avant d'être analysés, les échantillons d'acétate de cellulose modifiés doivent être nettoyés de toutes traces de plastifiant résiduel non greffé.

Le cycle de purification utilisé est le suivant :

- 1) Solubilisation dans de l'acétone, 1h sous agitation (cette étape n'est pas nécessaire pour les échantillons réalisés par voie solvant étant donné qu'ils sont déjà solubilisés)
- 2) Précipitation dans l'éthanol, 30min sous agitation
- 3) Filtration Büchner
- 4) Solubilisation dans de l'acétone, 30min sous agitation
- 5) Précipitation dans l'éthanol, 30min sous agitation
- 6) Filtration Büchner
- 7) Les étapes 4, 5 et 6 sont répétées
- 8) Séchage sous vide à 60°C pendant 72h

L'efficacité du protocole de nettoyage a été vérifiée par analyse RMN sur des échantillons plastifiés externe avec chaque plastifiants (pas de greffage). Le spectre de l'acétate de cellulose pure a été retrouvé dans tous les cas.

ANNEXE 4 : Différents modules de DMA

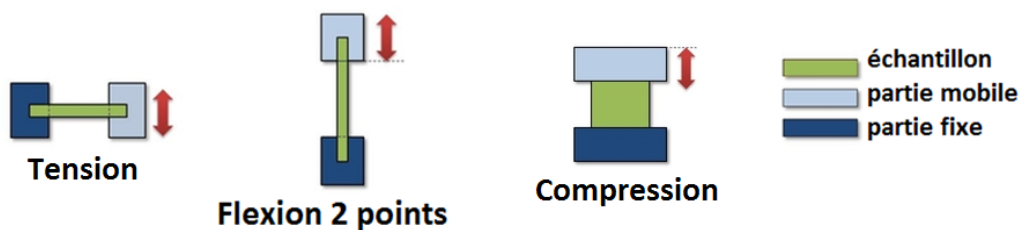
Dans les tableaux ci-dessous L représente la longueur, l la largeur, e l'épaisseur et \varnothing le diamètre.

Pour les échantillons plastifiés externes :

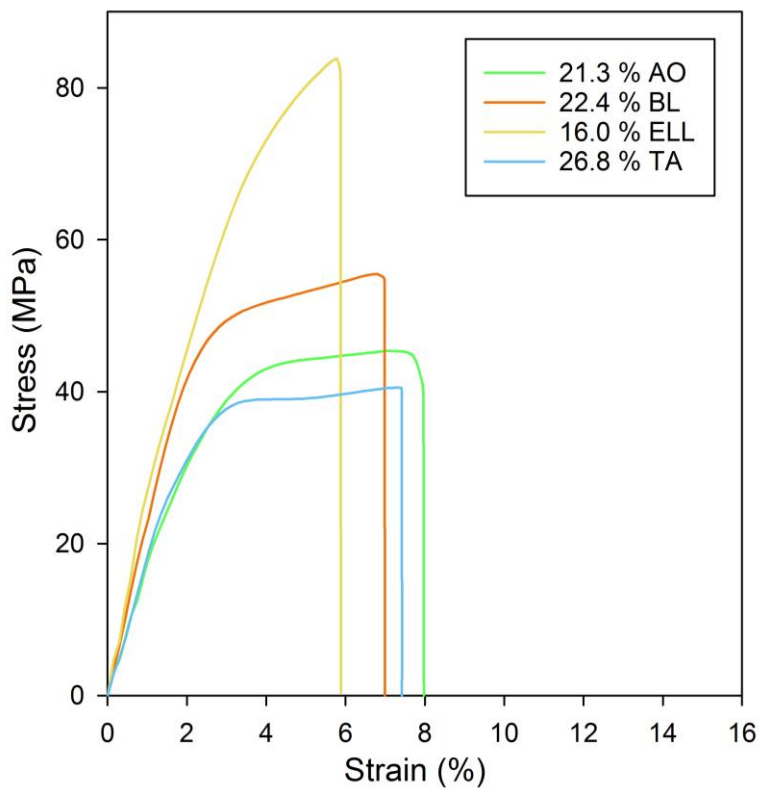
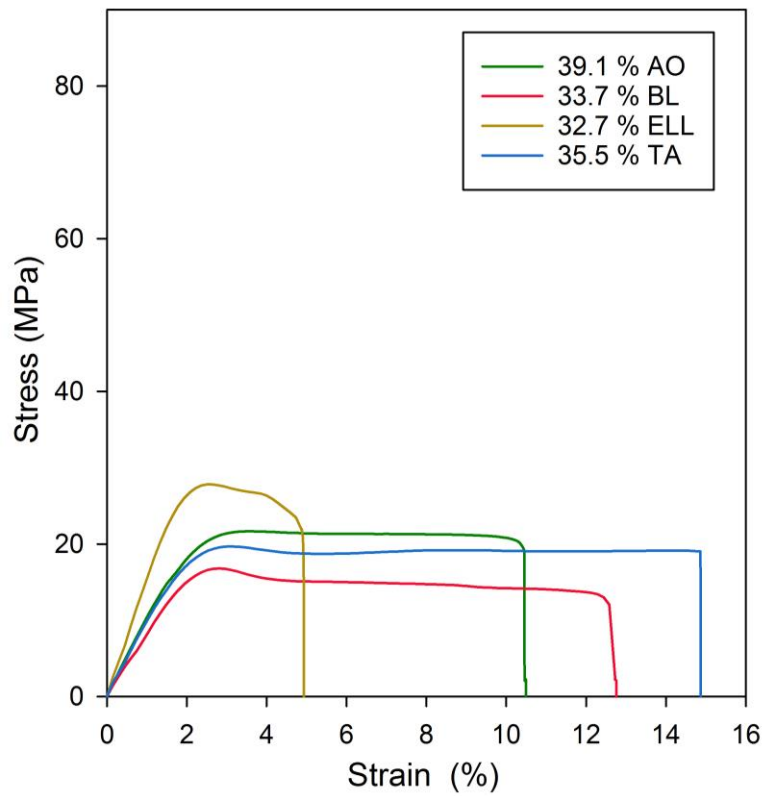
Taux de plastifiant	Modules	Dimensions (mm)	Commentaires
De 0 à 20%	Tension	L 30 x l 6 x e 0.05 à 0.5	Echantillons réalisés par méthode d'évaporation de solvant
De 15 à 40%	Flexion 2 points	L 35 x l 10 x e 1 à 1.5	Echantillons réalisés par extrusion ou mélangeur interne puis mis en forme avec un moule à la presse hydraulique
De 60 à 70%	Compression	\varnothing 15 x e 2 à 3	Echantillons réalisés par méthode d'évaporation de solvant sous forme de gel physique

Pour les échantillons plastifiés internes :

Modules	Dimensions (mm)	Commentaires
Tension	L 30 x l 6 x e 0.05 à 0.5	Echantillons réalisés par méthode d'évaporation de solvant



ANNEXE 5 : Courbes de tractions unies axiales des différents mélanges CA/TA, ELL, BL et AO



ANNEXE 6 : Composition et propriétés thermiques d'échantillon d'acétate de cellulose estérifiés par les lactates lors de l'extrusion réactive.

	CA DS=2.45	BL 1 cycle d' extrusion 160°C	BL + 0.01eq TBD 1 cycle d' extrusion 160°C	BL + 0.01eq TBD 1 cycle d' extrusion 180°C	BL + 0.01eq TBD 1 cycle d' extrusion 200°C	BL + 0,01eq TBD pre-plastification +1 cycle d' extrusion 160°C	BL + 0,01eq TBD pre-plastification +1 cycle d' extrusion 180°C	0.01eq TBD pré-impré- gné sur CA BL +1 cycle d' extrusion 160°C
^a T _g DMA	193	182	189	178	169	179	176	172
^b DS greffage	∅	0.05	0.06	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04
^d T _f DSC	243	235	232	236	238	240	236	241
^e T _{d5%} (°C)	334	335	313	298	320	328	318	323
^f T _{dmax} (°C)	365	367	367	366	366	367	367	368

	CA DS=2.45	ELL 1 cycle d' extrusion 140°C	ELL + 0.01eq TBD 1 cycle d' extrusion 140°C	ELL + 0,01eq TBD pre-plastification +1 cycle d' extrusion 140°C
^a T _g DMA (°C)	193	175	180	175
^b DS greffage	∅	0.01	0.04	0.01
^d T _f DSC (°C)	243	235	238	238
^e T _{d5%} (°C)	334	333	335	339
^f T _{d_{max}} (°C)	365	366	367	368

^a Température de transition vitreuse déterminée par DMA

^{b, c} DS greffage et acétyle obtenu par ¹H NMR

^d Température de fusion déterminée par DSC

^e Température correspondant à 5% de perte de poids

^f Température correspondant au maximum de la dérivée première de la courbe ATG

Table des figures

Figure 1: Capacité de production mondiale de bioplastiques d'après [1]	2
Figure 2 : Voies d'obtention des polymères bio-sourcés [2].....	3
Figure 3 : Structure chimique de la cellulose	10
Figure 4 : Représentation des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires dans la cellulose	11
Figure 5 : taux de cristallinité et dimension de la phase cristalline de la cellulose native d'après [7].	12
Figure 6 : ¹³ C RMN à l'état solide d'un échantillon de cellulose [8]	12
Figure 7 : Différentes unités AGU des dérivés cellulosiques.....	13
Figure 8 : Extrait du compte rendu de l'Académie des sciences de 1865 sur la découverte de l'acétate de cellulose, volume 61 page 486. [12].....	15
Figure 9 : chronologie des applications industrielles de l'acétate de cellulose depuis les années 1900 (Brochure Ocalio® SOLVAY).....	16
Figure 10 : Développement du marché mondial des filtres à cigarettes [15].....	16
Figure 11 : Estimation de la répartition de la consommation mondiale d'acétate de cellulose en 2016 (de CEH Marketing Research Report of Cellulose Acetate Flake, April 2012).....	16
Figure 12 : Schéma de synthèse du diacétate de cellulose.....	17
Figure 13 : DS2, DS3, DS6, des différents carbones d'une unité AGU pour CA DS 1 à 3 [19]	18
Figure 14 : mécanisme général de l'acétylation de la cellulose.....	19
Figure 15: mécanisme de l'hydrolyse du triacétate de cellulose	19
Figure 16: DS en fonction du pourcentage d'acide acétique ou d'acétyle.....	21
Figure 17: Solubilité de l'acétate de cellulose dans divers solvants organiques (Cellulose Ester of Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry)	21
Figure 18: Variation des paramètres de solubilité de Hansen de l'acétate de cellulose à différents DS [27]	22
Figure 19: DSC endotherme d'un acétate de cellulose (DS=2.45) non plastifié (rampe de température à 10°C/min)[28].....	23

Figure 20 : Relation entre la Tg et la masse molaire de l'acétate de cellulose en fonction de son degré de substitution[29].	24
Figure 21: Températures de transition vitreuse (Tg), températures de fusion (Tm) et températures de décomposition (Td) de l'acétate de cellulose en fonction du degré de substitution DS [30].	24
Figure 22: Spectre mécanique dynamique de l'acétate de cellulose à différentes fréquences: ----- 0.33Hz et - - - 30Hz.[31]	25
Figure 23: module de conservation et module de perte pour des films d'acétate de cellulose préparés avec différents solvants (acétone, acide acétique (HAc), et diméthylformamide (DMF)) en présence ou non d'eau (W). [32]	26
Figure 24 : Schéma des plans de glissement empêchant la reformulation d'un réseau rigide. D'après Houwink. [37]	28
Figure 25 : Schématisation de la théorie du gel.	29
Figure 26 : Schématisation de la théorie du volume libre.	29
Figure 27: a) Molécule de triacétine $C_9H_{14}O_6$ b) Molécule de Diethyl phthalate $C_{12}H_{14}O_4$	30
Figure 28 : Thermogramme d'un CA DS=2.45 plastifié triacétine ou DEP [24].	31
Figure 29 : Diagramme des états de transitions pour de l'acétate de cellulose (DS=2.3) plastifié avec du DEP[42]	32
Figure 30 : Dépendance de la température de transition vitreuse de l'acétate de cellulose sur la concentration en plastifiant et de la méthode de mise en œuvre[42]	33
Figure 31 : Module de stockage et angle de perte obtenu par DMA de mélange Ca DS=2.45 et DEP [43]	34
Figure 32 : Effet de la concentration en DEP sur les relaxations γ et β . • Energie d'activation de la transition β , o intensité de la transition, et Δ intensité de la transition α relevées sur $\tan \delta$ à -88°C [44].	34
Figure 33 :Schéma de la structure d'un mélange polymère carbohydrate / plastifiants [45]	35
Figure 34 : Représentation théorique d'un mélange polymère/plastifiant [47].	36
Figure 35 : Influence de la concentration en TEC (triethyl citrate) sur les propriétés mécaniques de l'acétate de cellulose[49]	37
Figure 36 : Viscosité de cisaillement η à 220 ° C d'échantillons de CA plastifiés en fonction du taux de cisaillement pour différents taux de citrate de triéthyle; (b) Courbe maîtresse calculée à l'aide d'un facteur de décalage a_c dépendant du taux de plastifiant. Zepnik S. et al. [50]	38
Figure 37 : (a) Evolution des temps de relaxation λ_n à la même distance de la Tg et (b) du module de plateau en caoutchoutique G_N^0 en fonction du taux de polymère dans le mélange. X. Dreux et al. [52]	39
Figure 38 : Représentation schématique du diacétate de cellulose	40

Figure 39 : Classement de la réactivité sur un alcool R ₂ OH	40
Figure 40: Réaction d'estérification [53]	41
Figure 41 : Réaction de passage à l'ester [53].....	42
Figure 42: Réaction de trans-estérification ester/alcool ou alcoolise [53]	42
Figure 43 : Réaction de trans-estérification ester/ester [53].....	43
Figure 44 : Polymérisation par ouverture de cycle [56].	44
Figure 45 : Evolution de la vitesse spécifique r à concentrations fixées en fonction de la température.	44
Figure 46 : Modification du profil énergétique par catalyse.....	45
Figure 47 : Conditions expérimentales utilisées pour l'acylation du diacétate de cellulose [61]	46
Figure 48 : Evolution de la Tg pour esters mixtes de cellulose en fonction du nombre de carbones de la chaîne pendante pour un DS de 0.24 (DS de 0.31 pour C18). CDA=cellulose diacétate non plastifié. [61]	46
Figure 49 : Hydrocinnamoyl chloride	47
Figure 50 : greffage in situ du lactide sur l'acétate de cellulose [39].....	48
Figure 51 : Effet de la plastification interne et externe sur le spectre mécanique dynamique de l'acétate de cellulose modifié [63]	49
Figure 52 : tanδ d'échantillons de CA et CAg-g-PCL avec plusieurs rapports CL/OH mesurés à 1,0 Hz en DMA. [66]	50
Figure 53 : Schéma de réaction de l'oxydation au périodate de la cellulose suivie d'une amination réductrice. Les flèches rouges illustrent la différence de mobilité entre les anneaux de glucosyle intacts de la cellulose et les anneaux oxydés greffés. [69]	51
Figure 54 : DO initiale, DS, rendements massiques et températures de transition vitreuse des échantillons greffés.[69].....	52
Figure 55 : Mécanisme d'estérification mixte de la cellulose en présence d'acides gras et d'anhydride acétique. [70]	53
Figure 56 : Mécanisme de l'acétylation avec I ₂ . [74].....	55
Figure 57 : DMTA (a) Tg et (b) transition β des esters gras cellulose en fonction du nombre d'atomes de carbones du substituant acyle (n): (○) MEs, (□) DEs, et (△) Tes. [75].....	55
Figure 58 : a) catalyse acide organique du greffage par ouverture de cycle de l'ε-caprolactonesur les fibres de cellulose b)) catalyse acide organique du greffage par esterification de l'acide hexadécanoïque ou de l'acide pentynoïque sur les fibres de cellulose. [76].....	56
Figure 59 : Réaction de la ε-CL et du lactide sur un substrat de cellulose , cellulose modifiée bis-MPA et cellulose modifiée XG-bis-MPA. [77].....	57

Figure 60 : a/ Spectre FTIR de la cellulose en référence , de la cellulose greffée PCL (2) de la cellulose greffée PCL modifiée XG-bis-MPA (10) et de la cellulose greffée PCL modifiée bis-MPA (6) - b/ Spectre FTIR de la cellulose en référence , de la cellulose greffée PLA (4) de la cellulose greffée PLA modifiée XG-bis-MPA (12) et de la cellulose greffée PLA modifiée bis-MPA (8)	57
Figure 61: Schéma de la réaction de greffage cellulose / TMC. [79].....	58
Figure 62 : Coupe d'une extrudeuse bi- vis corotatives interpénétrées [89].....	61
Figure 63 : Mécanisme d'écoulement dans les éléments à pas direct et à pas inverse [89]	63
<i>Figure 64 : Eléments pour extrudeuse bi-vis a) éléments hélicoïdaux b) éléments malaxeurs</i>	<i>63</i>
Figure 65 : Distance dans l'espace de Hansen des plastifiants à l'acétate de cellulose DS 2.5.	74
Figure 66 : Profil de vis utilisé.....	76
Figure 67: Configuration et profil de vis utilisé pour la plastification externe.....	77
Figure 68 : Représentation schématique de la Babyplast A/ partie moule et B/unité de plastification - injection.....	78
Figure 69 : Respectivement, molécules de cyclohexanol et d'acétate de cyclohexyle.....	79
Figure 70 : Spectre RMN pour détermination du taux de DEP libre d'un échantillon	81
Figure 71 : Spectres RMN type du suivi cinétique des réactions modèles.....	82
Figure 72 : Spectre RMN de détermination du DS en fonctions acétyles et en greffage (ici fonctions octanoyles)	83
Figure 73 : Représentation de $Td_{5\%}$ et Td_{max} sur un thermogramme.	84
Figure 74 : Montage de diffusion expérimentale utilisant deux détecteurs WAXS et SAXS. [102].....	85
Figure 75 : Réponse typique du déphasage contrainte/déformation.....	87
Figure 76 : Exemple de courbe maîtresse obtenu avec l'équivalence temps-température pour un échantillon contenant 38.8% de triacétine.	88
Figure 77 : Exemple de détermination de l'énergie d'activation pour un échantillon contenant 38.8% de triacétine.	90
Figure 78 : Interaction entre la matière et les électrons.....	91
Figure 79 : Spectre RMN de l'acétate de cellulose utilisé dans ces travaux.	92
Figure 80 : DMA CA DS=2.45	93
Figure 81: Diffractogramme de rayons X aux grands angles de CA DS=2.45.	94
Figure 82 : Températures de transitions de mélanges CA/TA en fonction du taux de TA.	102
Figure 83 : Températures de transitions de mélanges CA/DEP en fonction du taux de DEP.....	102
Figure 84: $\tan \delta$ mesuré à 1Hz en fonction de la température pour des mélanges de CA contenant différents taux de TA.	102
Figure 85 : $\tan \delta$ mesuré à 1Hz en fonction de la température pour des mélanges de CA contenant différents taux de DEP.....	102

Figure 86: Transition temperatures of CA/Octanoic acid blends, according to the real plasticizers content.	107
Figure 87: Storage modulus measured at 1Hz according to temperature for CA mixtures containing different AO real content.	108
Figure 88 : Scanning electron micrographs X 10 000 from the prepared surfaces of cellulose acetate blends containing (a) 20.2 wt% of AO and (b) 41.1 wt% of AO.....	109
Figure 89 : Transition temperatures of CA/Butyl lactate blends, according to the real plasticizers content.	109
Figure 90: Transition temperatures of CA/Ethyl lactate blends, according to the real plasticizers content.	110
Figure 91: Tan δ measured at 1Hz according to temperature for CA mixtures containing different real BL content.	110
Figure 92: Glassy zone modulus temperature of CA/Butyl lactate and CA/Ethyl lactate blends, according to the real plasticizers content.....	112
Figure 93: WAXS profiles, CA/Ethyl lactate blends	113
Figure 94: SAXS profiles, CA/Ethyl lactate blends	113
Figure 95 : WAXS profiles, CA/Butyl lactate blends	113
Figure 96: SAXS profiles, CA/Butyl lactate blends.....	113
Figure 97: Schematic representation of the behaviour of cellulose acetate with the increasing plasticizer content.	114
Figure 98 : Viscosity as a function of shear rate for (A) CA/TA (B) CA/AO (C) CA/ELL and (D) CA/BL blends. Lines indicate the fit to the Carreau-Yasuda model. At Tg+100 (except TA at Tg+130°C).....	120
Figure 99: Comparison of calculated values of zero-shear rate viscosity and characteristic time obtained by Carreau-Yasuda modelling and activation energies calculated by Arrhenius for CA/TA, CA/ELL, CA/BL, CA/AO blends with around 20 wt% of plasticiser. At Tg+100 (except TA at Tg+130°C).....	122
Figure 100 : Comparison of calculated values of zero-shear rate viscosity and characteristic time obtained by Carreau-Yasuda modelling and activation energies calculated by Arrhenius for CA/TA, CA/ELL, CA/BL, CA/AO blends with around 40 wt% of plasticiser. At Tg+100 (except TA at Tg+130°C).	123
Figure 101 : Viscosity as a function of shear rate for all CA blends with around 20 wt% of plasticizer. Lines indicate the fit to the Carreau-Yasuda model. At 195°C ie. Tg+130.	124
Figure 102 : Comparison of mechanicals properties for CA/TA, CA/ELL, CA/BL, CA/AO blends with around 20 wt% of plasticiser. At 19 ± 2 °C and 30% HR.	126
Figure 103 : Comparison of mechanicals properties for CA/TA, CA/ELL, CA/BL, CA/AO blends with around 40 wt% of plasticiser. At 19 ± 2 °C and 30% HR.	127

Figure 104 : Réaction d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque. T=80, 100, 120 ou 140°C.	135
Figure 105 : Rendement de la réaction d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque en fonction du temps à différentes températures.....	135
Figure 106 : Rendement de la réaction d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque en présence d'HCl en fonction du temps à 120°C.....	136
Figure 107 : Rendement de la réaction d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque en présence d'HCl et d'un tamis moléculaire de 3 Å en fonction du temps à différentes températures.	137
Figure 108 : Réaction équilibrée d'estérification sans catalyseur.....	137
Figure 109 : Vérification de la modélisation pour la réaction équilibrée d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque.	139
Figure 110 : Réaction d'estérification avec catalyseur et extraction d'un produit.	139
Figure 111 : Vérification de la modélisation pour la réaction d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque avec extraction de l'eau et ajout de HCl.....	140
Figure 112 : Extrapolation des modèles à 180, 200 et 220°C, pour les réactions d'estérification entre le cyclohexanol et l'acide octanoïque équilibrée sans catalyseur (A) et avec extraction de l'eau et ajout de HCl (B).....	141
Figure 113 : Trans-esterification reaction between cyclohexanol and ethyl or butyl lactate.....	144
Figure 114 : Effect of catalyst type and time on butyl lactate conversion by trans-esterification at 120°C.	145
Figure 115 : Effect of catalyst type and time on ethyl lactate conversion by trans-esterification at 120°C.	146
Figure 116 : Effect of temperature and time on butyl lactate conversion by trans-esterification with 0.01 eq in TBD.	147
Figure 117 : Effect of temperature and time on ethyl lactate conversion by trans-esterification with 0.01 eq in TBD.	147
Figure 118 : Dimers of butyl and ethyl lactate.	148
Figure 119 : Effect of catalyst type and time on ethyl lactate conversion in dimers at 140°C.	148
Figure 120 : Effect of catalyst type and time on butyl lactate conversion in dimers at 140°C.	148
Figure 121 : Réaction de trans-estérification entre l'acétate de cyclohexyle et l'acide octanoïque en présence de HCl à T=120°C.....	150
Figure 122 : : Réaction de trans-estérification entre l'acétate de cyclohexyle et les lactates en présence de TBD à T=120°C, et RMN du proton du mélange obtenue après 3h de réaction.	150

Figure 123 : Structure chimique de l'acétate de cellulose après réaction de greffage avec l'acide octanoïque catalysée par le HCl.	151
Figure 124 : Structure chimique de l'acétate de cellulose après réaction de greffage avec les lactates catalysée par le TBD.	152
Figure 125 : Possibilités de greffage des plastifiants réactifs sur l'acétate de cellulose d'après les résultats du chapitre 4.	156
Figure 126 : distribution de temps de séjours et temps de séjours moyens pour des températures d'extrusion de 170° pour l'acide octanoïque, 160°C pour le lactate de butyle et de 140°C pour le lactate d'éthyle.....	157
Figure 127 : Scheme of synthesis of graft CA by wet chemistry. A- octanoic acid and octanoic anhydride B- mixed anhydride, used as reagent.	162
Figure 128 : Cumulative molar mass of cellulose acetate esterified samples after reactive melt processing obtained by SEC. A- effect of processing temperatures B- effect of catalyst content.....	167
Figure 129 : Thermal properties of CA graft octanoyl samples according to the octanoyl degree of substitution. A- α transition that corresponds to glass transition temperature T_g B- Enthalpy of melting ΔH_m and C- Melting temperature T_m	168
Figure 130 : Film of cellulose ester $DS_{\text{octanoyl}}=0.21$ and $DS_{\text{acetyl}}=2.45$ obtained by reactive melt processing of CA with AO.	170
Figure 131 : Tensile stress-strain curve of pure CA, CA graft octanoyl, and CA/AO blends.....	170
Figure 132 : Masse molaire cumulée d'échantillon d'acétate de cellulose estérifié par les lactates après extrusion réactive obtenue par SEC.	173
Figure 133 : Fraction d'acide octanoïque dans le mélange CA/AO à 170°C en fonction de la pression. Valeurs théoriques obtenues d'après la théorie de Flory-Huggins.....	178
Figure 134 : Fraction d'acide octanoïque dans le mélange CA/AO à 100mBar en fonction de la température. Valeurs théoriques obtenues d'après la théorie de Flory-Huggins.	178

Table des tableaux

Tableau 1: Liste des esters de cellulose couramment rencontrés d'après [11].....	14
Tableau 2 : DS individuel suivant la position lors de l'étape d'hydrolyse d'après [20]	20
Tableau 3 : Principaux plastifiants externes de l'acétate de cellulose [37].	30
Tableau 4 : Influence de la concentration en DEP sur les propriétés thermiques et mécaniques. [48]	37
Tableau 5 : Ordre de grandeur du rendement de la réaction d'estérification en fonction de la classe de l'alcool pour des mélanges équimolaires [54].....	41
Tableau 6: Réaction de trans-estérification ester/acide ou acidolyse [53].....	43
Tableau 7 : Degrés de substitution des acides gras greffés (DS_f) et des fonctions acétyles (DS_a). [70]	53
Tableau 8 : Paramètres de réactions et propriétés thermiques des ester de celluloses. AA= Anhydride acétique, HA= acide hexanoïque, HAA= anhydride d'acide hexanoïque, HC= chlorure d'acyle hexanoïque, Nd= non déterminé. [73]	54
Tableau 9 : Synthèse bibliographique des principales réactions de greffage sur les polymères hydroxylés.	61
Tableau 10: éléments et blocs d'éléments malaxeurs [89].....	63
Tableau 11 : Association éléments de vis / fonctions souhaitées.[89]	64
Tableau 12 : Avantages et inconvénients de l'extrusion réactive en bi-vis. [90], [91].....	65
Tableau 13 : Paramètres de solubilité et distance dans l'espace de Hansen des plastifiants testés....	74
Tableau 14 : Catalyseurs utilisés pour les réactions de trans-estérification.	75
Table 15 : Calculated values of zero-shear rate viscosity and characteristic time for CA/TA, CA/ELL, CA/BL, CA/AO blends with plasticizer obtained by Carreau-Yasuda modelling, and activation energies. At Tg+100 (except TA at Tg+130°C).....	120
Table 16 : Calculated values of zero-shear rate viscosity and characteristic time for CA/TA, CA/ELL, CA/BL, CA/AO blends with 20 wt% of plasticizer obtained by Carreau-Yasuda modelling. At 195°C ie. Tg+130.	125
Table 17 : Average of results of the twenty mechanical tests carried out on blends CA/plasticiser..	126

Table 18 : Information about chemical products; name, structure, source, purity and molar mass.	143
Table 19 : composition and thermal properties of cellulose acetate esterified samples by wet chemistry. AO=octanoic acid, AHO= octanoic anhydride, AO+AHA= mixed anhydride made with octanoic acid and acetic anhydride.....	165
Table 20 : composition and thermal properties of cellulose acetate esterified samples by reactive melt processing.....	166
Table 21 : Comparison of mechanical properties of cellulose acetate, cellulose acetate with octanoic acid as external plasticizer and cellulose acetate graft octanoyl samples.....	169
Tableau 22 : Composition et propriétés thermiques d'échantillon d'acétate de cellulose estérifiés par les lactates en voie solvant.....	172

Résumé

L'acétate de cellulose (CA) est un polymère bio-sourcé disponible à l'échelle industrielle. Il est courant d'utiliser des plastifiants afin de faciliter sa transformation par des techniques de plasturgie en voie fondue. Cependant, avec le temps, ces derniers peuvent migrer hors de la matrice polymère. Cela va limiter l'utilisation de l'acétate de cellulose dans certains domaines d'application tel que l'agroalimentaire et la cosmétique. C'est pourquoi ces travaux de thèse proposent fonctionnaliser l'acétate de cellulose en voie fondue par extrusion réactive. Pour cela des molécules pouvant jouer le rôle de plastifiant externe, mais également susceptibles de réagir avec les différentes fonctions présentes sur le polymère, ont été sélectionnées. Dans un premier temps, le comportement des mélanges polymère/plastifiants a été étudié et comparé à celui de plastifiants usuels tel que la triacétine. Les possibilités de réactions entre ces plastifiants et les fonctions hydroxyles et acétyles présentes sur le CA ont été analysées, à différentes températures et avec différents catalyseurs, à l'aide de réactions modèles. Cela a permis d'aboutir au développement d'un nouveau matériau, l'acétate octanoate de cellulose, présentant des propriétés thermiques et mécaniques intéressantes.

Mots-clés : Acétate de cellulose, plastification, extrusion réactive, greffage, estérification.

Abstract

Cellulose acetate (CA) is a bio-sourced polymer available on an industrial scale. Plasticizers are commonly used to help transformation in the molten state of CA. However, over time, the migration out of the polymer matrix is observed. This will limit the use of cellulose acetate for applications such as agri-food and cosmetics. The objective of this thesis is to functionalize cellulose acetate in the melt state by reactive extrusion. Molecules that can act as external plasticizers, and react with different functions present on the polymer chain, have been selected. In a first step, the behaviour of polymer/plasticizer systems were studied and compared to usual blends with triacetin. The reactions between these plasticizers and hydroxyl or acetyl functions have been analyzed at different temperatures and with different catalysts using model reactions. This led to the development of a new material, cellulose acetate octanoate, with interesting thermal and mechanical properties.

Keywords: Cellulose acetate, plasticization, reactive melt processing, grafting, esterification