



HAL
open science

Nanocomposites cellulosiques anisotropes élaborés par ultrafiltration et réticulation UV

Samuel Mandin

► **To cite this version:**

Samuel Mandin. Nanocomposites cellulosiques anisotropes élaborés par ultrafiltration et réticulation UV. Matériaux. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. NNT: 2024GRALI058 . tel-04891278

HAL Id: tel-04891278

<https://theses.hal.science/tel-04891278v1>

Submitted on 16 Jan 2025

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES



École doctorale : I-MEP² - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : Laboratoire Rhéologie et Procédés

Nanocomposites cellulósiques anisotropes élaborés par ultrafiltration et réticulation UV

Anisotropic cellulosic nanocomposites tailored by ultrafiltration and UV curing

Présentée par :

Samuel MANDIN

Direction de thèse :

Frédéric PIGNON

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS

Directeur de thèse

Nicolas HENGL

MAITRE DE CONFERENCES, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

Bruno JEAN

Directeur de Recherche CNRS, CNRS

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Laurent MICHOT

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Paris Centre

Isabelle CAPRON

DIRECTRICE DE RECHERCHE, INRAE centre Pays de la Loire

Thèse soutenue publiquement le **10 octobre 2024**, devant le jury composé de :

Frédéric BOSSARD,

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Président

Frédéric PIGNON,

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes

Directeur de thèse

Laurent MICHOT,

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Paris Centre

Rapporteur

Isabelle CAPRON,

DIRECTRICE DE RECHERCHE, INRAE centre Pays de la Loire

Rapporteure

Invités :

Nicolas HENGL

MAITRE DE CONFERENCES, Université Grenoble Alpes

Bruno JEAN

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS



*A ma famille,
à ma mère et mon père.*

Résumé

Le nombre de procédés de fabrication de nanocomposites à base de nanocristaux de cellulose (NCC) ne fait que croître ces dernières années. L'objectif de ces procédés est de contrôler l'organisation des nanoparticules afin de conférer des propriétés fonctionnelles, par exemple mécaniques, optiques ou barrières, à ces nanocomposites. Dans ce travail, une méthode innovante combinant l'ultrafiltration frontale à la réticulation ultraviolet (UV) a été mise en œuvre. Grâce à l'application d'un champ de pression au voisinage des membranes, l'ultrafiltration a permis de structurer et d'orienter de manière contrôlée les nanoparticules sur une large gamme d'échelles allant du nanomètre au micromètre. La formation de la couche de polarisation de concentration (CPC) de suspensions de NCC dans l'eau par ultrafiltration a été étudiée par diffusion de rayons X et de lumière aux petits angles (SAXS et SALS respectivement). Les résultats montrent que dans la CPC, les NCC s'orientent avec leur directeur parallèle à la surface de la membrane, favorisant la formation de structures cholestériques avec l'axe des hélices orienté perpendiculairement à la surface de la membrane. Cependant, cette structure relaxe partiellement après l'arrêt de la pression de filtration. Pour conserver ces matériaux structurés à l'état solide, il est nécessaire de figer cette structure *in situ* avant qu'elle ne relaxe. Une étude bibliographique et expérimentale a permis d'identifier le poly(éthylène glycol) diacrylate (PEGDA) comme polymère capable de bloquer cette structure par photopolymérisation UV. Les interactions entre le PEGDA et les NCC ont été caractérisées, ainsi que l'influence du PEGDA sur le comportement cristal liquide des NCC. Pour des conditions optimisées de composition d'une suspension de PEGDA/NCC, l'application de la pression transmembranaire a permis de structurer et d'orienter les NCC au sein de la matrice PEGDA, qui a ensuite été figée par réticulation UV, puis séchée afin d'obtenir des nanocomposites solides. Les analyses structurales, via microscopie électronique à balayage (MEB) et SAXS, ont démontré qu'il est possible d'organiser et d'orienter les NCC à des concentrations très élevées et de maintenir cette organisation dans ces nanocomposites. Pour la première fois, des nanocomposites avec des structures cholestériques avec un gradient de pas ont été obtenus. Les propriétés originales d'hygromorphisme et mécaniques en traction des nanocomposites ont également été caractérisées.

Mots clés : Nanocristaux de cellulose, ultrafiltration, structures cholestériques, photopolymérisation UV, SAXS, PEGDA

Abstract

The number of processes for manufacturing nanocomposites based on cellulose nanocrystals (CNCs) has grown steadily in recent years. The aim of these processes is to control the organization of nanoparticles in order to impart functional properties, such as mechanical, optical or barrier properties, to these nanocomposites. In this work, an innovative method combining frontal ultrafiltration with ultraviolet (UV) curing was implemented. By applying a pressure field in the vicinity of the membranes, ultrafiltration enabled nanoparticles to be structured and oriented in a controlled manner over a wide range of scales, from nanometers to micrometers. The formation of the concentration polarization layer (CPL) by ultrafiltration was studied with a suspension of CNC in water by small-angle X-ray and light scattering (SAXS and SALS). The results show that in CPL, CNCs orient with their director parallel to the membrane surface, favouring cholesteric structures with the helix axis perpendicular to the membrane surface. However, this structure partially relaxes after filtration pressure is released. To preserve these structured materials in the solid state, it is necessary to freeze the structure *in situ* before it relaxes. A bibliographic and experimental study identified poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) as a polymer able to fix the structure by UV curing. Interactions between PEGDA and CNCs were characterized, as was the influence of PEGDA on the liquid crystal behaviour of CNCs. For optimized conditions of composition of a PEGDA/CNC suspension, the application of transmembrane pressure enabled the CNCs to be structured and oriented within the PEGDA matrix, which was then set by UV curing. Structural analyses, via scanning electron microscopy (SEM) and SAXS, demonstrated that it is possible to organize and orient CNCs at very high concentrations and to maintain this organization in these solid nanocomposites. For the first time, nanocomposites with cholesteric structures and a pitch gradient have been obtained. The original hygromorphism and tensile mechanical properties of the nanocomposites were also characterized.

Key words: Cellulose nanocrystals, ultrafiltration, cholesteric structures, UV curing, SAXS, PEGDA

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au sein du Laboratoire Rhéologie et Procédés (LRP) et au Centre de Recherche des Macromolécules Végétales (CERMAV). Je remercie l'Agence National de la Recherche pour le financement de ce projet.

J'adresse mes premiers remerciements à mes directeurs et encadrants, M Frédéric Pignon, M Bruno Jean et M Nicolas Hengl. Je vous remercie de m'avoir confié ce projet, en me faisant partager votre richesse scientifique. Je vous remercie également pour votre disponibilité et patience dont vous avez fait preuve. Surtout, tous les trois, gardez votre enthousiasme et votre positivité à toutes épreuves, cela a vraiment été une source de motivation pour moi pour avancer et essayer de vous rendre fier des résultats obtenus. Je garderais beaucoup de bons moments en mémoire de ces trois années passées à vos côtés. Beaucoup de personnes disent que la thèse est un exercice très difficile mais pour moi ce fût un réel plaisir grâce à tous les trois. En espérant, pouvoir continuer à collaborer/travailler ensemble par la suite.

Je remercie M Frédéric Bossard, directeur du laboratoire, pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein de son unité, à l'intérieur de laquelle j'ai évolué. Je le remercie également pour l'attention et le soutien qu'il m'a porté au cours de la thèse.

Je tiens à remercier sincèrement tous les membres de mon jury de me faire l'honneur de leur présence et de l'intérêt qu'ils portent à mes travaux. J'exprime ma sincère gratitude envers Mme Isabelle Capron et M. Laurent Michot d'avoir accepté de m'apporter leurs expertises à travers le travail de rapporteur. Je remercie également profondément M. Frédéric Bossard d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je tiens à remercier plus précisément Isabelle, puisque j'ai eu la chance de découvrir et prendre goût à la recherche au sein de son équipe de recherche lors de mes premières expériences professionnelles. J'en profite pour remercier également Mme Céline Moreau et M Bernard Cathala, qui m'ont donné le goût pour l'élaboration et la caractérisation de matériaux à base de nanocelluloses. C'est également eux qui m'ont formé et développé humainement pour la recherche académique en me transmettant leur rigueur et leur passion scientifique.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres du projet de l'ANR Anisofilm pour les discussions scientifiques constructives et instructives. Je remercie M Erwan

Paineau et Mme Ioanna Chazapi du Laboratoire du Physique des Solides (LPS), avec qui j'ai pu avoir des discussions scientifiques constructives et avec qui j'ai appris également beaucoup de choses. Je garde également un bon souvenir passé à vos côtés que ce soit au laboratoire ou pendant les nuits à l'ESRF. Je voudrais remercier M Michael Holzinger et M Jean-Luc Putaux d'avoir bien voulu faire partie des membres de mon comité de suivi individuel. Je tiens à remercier plus précisément Jean-Luc tout d'abord pour sa gentillesse et sa patience, auprès duquel j'ai appris énormément. J'ai vraiment apprécié toutes nos discussions scientifiques et notamment sur la compréhension des orientations des structures cholestériques en MEB. Sur la même thématique, je tiens à remercier Mme Christine Lancelon-Pin pour sa gentillesse et sa bonne humeur, j'ai pu passer de très bons moments à chercher les structures cholestériques dans mes matériaux en MEB à ton côté. Enfin, je remercie également M William Chèvremont et M Narayanan Theyencheri pour leurs aides et leurs expertises lors des expériences à l'ESRF.

Ma thèse n'aurait pas pu être possible sans l'aide de l'équipe technique du laboratoire et notamment l'aide inconditionnel de M Mohamed Karrouch pour les cellules de filtration et de M Didier Blésès pour la machine de traction et l'ascenseur du SALS. Je vous remercie également pour votre bonne humeur, gentillesse, écoute et votre patience. Je remercie également M Frédéric Huguenell, M Vincent Verdoot, M François Truong, M Eric Faivre, pour votre extrême sympathie, votre bonne humeur permanente tout au long de ma thèse, et toutes les discussions que nous avons pu avoir. Je remercie également au CERMAV, Mme Patricia Chaud qui m'a appris la préparation de NCC, et M Pierre Sailer pour les superbes modélisations 3D des structures cholestériques.

Je voudrais également remercier l'équipe administrative avec M François Bergerot, Mme Louise Infuso, Mme Sylvie Garofalo, pour votre sourire, votre bienveillance et votre joie de vivre. Ce fût toujours un plaisir de venir vous voir à chaque fois.

Je remercie également tous les permanents du laboratoire pour la bonne ambiance générale du laboratoire.

J'ai eu la chance de faire partie de « L'équipe Pignon » composé de Mme Fanny Bosson et M Lorenzo Metili. Je vous remercie tous les deux pour votre gentillesse, votre bienveillance, votre aide et pour ces discussions scientifiques et tous ces week-ends passés à l'ESRF. Encore merci à toi Lorenzo, j'ai vraiment adoré travailler avec toi, tu m'as

apporté et appris énormément de choses scientifiques comme non scientifiques. Je garderai de très bon souvenir à tes côtés, que ce soit les longues nuits passées à l'ESRF à s'endormir sur le clavier de l'ordinateur, ou la nuit passée à l'aéroport de Lyon pour prendre notre avion à 6h du matin pour arriver à Graz pour la fête de la bière ! J'espère qu'on aura l'occasion de retravaillé ensemble car ce fût un réel plaisir.

Je tiens également à remercier mes ami(e)s et collègues rencontrer durant ces trois années au laboratoire. Tout d'abord, je me rappelle des anciens que j'ai pu rencontrer à mon arrivée en thèse : Revaz, Olivier, Sarah, Clémentine, Béatrice, Adja, Xavier, Lydia, Valentin, Maxime, Said, Teko, Mohamed, merci encore pour votre accueil et votre bienveillance. Je pense également à toutes les personnes qui sont passé au laboratoire et avec qui j'ai pu passer de bons moments : Kawthar, Elizangela, Samar, Julie, Nisrine, Nishant, Brian, Annabelle, merci pour votre bonne humeur communicative. Laetitia (Merci pour ces discussions autour du sport, avec cette initiation au volley, et sans oublier ces fou-rires à l'ESRF), Paul (pour ta gentillesse et ta bienveillance), Dacil (Merci pour ton énergie et ta voix très forte, ainsi que ton amour pour les animaux, même pour les frelons du labo de chimie !), Khadija (pour ta bonne humeur à toute épreuve et ces discussions sur la cellulose possible grâce à toi au LRP), Rohan (Merci pour ta gentillesse, je suis content d'avoir pu participer à ta progression en français, je me rappellerai toujours de ton rituel pour le café !).

Enfin, j'ai pu rencontrer des personnes extraordinaires, qui sont devenues des ami(e)s qui compte cher à mes yeux. J'ai trop de bons moments en tête que je ne pourrais tous les écrire. Dans ces ami(e)s qui me compte cher je pense bien évidemment à : Midhun (Merci pour toutes ces randonnées, ces concerts, ces danses au barrio latino, ces fou-rire, en bref tous ces bons moments, partagé ensemble. Je tiens également à te dire bravo pour le combat que tu as dû mener durant la thèse tu as été très fort et je suis fier de toi ! J'ai écrit en français pour te faire travailler ton français un peu), Emilie (Avec ces cours de natation du vendredi midi où en chait sévère ahah), Mai (Merci pour ta bonne humeur à toute épreuve ! Je me rappellerai toujours de cette assiette de fruits de mer en dessert à Brest !), Lisa (heureusement qu'on t'a kidnappé de ton bureau ! et bon courage pour la suite des représentants des doctorants eheh), Ana (nous avons pu partager la thèse du début à la fin, en partageant et se soutenant dans les bons comme les mauvais moments

de la thèse, j'ai même réussi à te faire venir au crossfit et à en devenir accro et à performer ! Je n'aurais pas pu rêver mieux comme coéquipière durant la thèse).

Diego et Candice, que dire, je pense que vous avez été notre famille, notre point de repère à Grenoble. Dans un premier temps j'ai découvert Candice par la lecture de sa thèse (255 pages quand même !). Puis Diego j'ai pu assister à sa soutenance de thèse à mon arrivée au labo, à ce moment-là, je ne savais pas que tu allais devenir un de mes meilleurs amis, pour preuve je ne suis même pas venu à la soirée pour fêter ta thèse ahah. C'est seulement quelques mois plus tard que tu es revenu au labo pour ton postdoc où on a commencé à se côtoyer et se rendre compte qu'on avait beaucoup de points communs (notamment la passion du sport ahah). Que dire après vous avez été notre famille Grenobloise, nous avons vécu tellement de choses ensemble ! Des randonnées, des trails, des piercings, des bars et restaurants, sans oublier notre fameux rituel « Goûter, Rosé, Resto » ! En tout cas restez comme vous êtes car vous êtes vraiment de merveilleux êtres humains !

Mon séjour à Grenoble aura également été marqué par Alpes Crossfit Unity. J'ai pu m'y épanouir tant sportivement qu'humainement grâce notamment à de nombreux coachs Lionel, Victor, Guillaume, Lucas, Manon, Valentin, Hugo et Damien et même certains sont devenus des amis maintenant. Sans Damien je n'aurais jamais progressé aussi vite, il a toujours été là à me pousser à faire plus lors des wods, maintenant j'ai toujours ta petite voix en tête me disant de prendre plus lourd. Je m'y suis également fait des amis : Max, Lionel, Ricardo et Emma et Link, Charlotte, Alex et Flo, Kev, Xavier (mon copain d'épaule) et Flo (qui a passé son premier RMU avec moi), Andrew (mon co-équipier). En espérant, tous vous revoir lors mes futurs passages à Grenoble ou sur des compétitions.

Je profite de cet exercice que sont les remerciements de thèse, pour témoigner à mes amis de Nantes toute la reconnaissance que j'ai envers eux : Aude, Ben, Célia, Hugo, Lucas, Maelle, Quentin, Rudy, Sam, Sara, Seb, Théo B., Théo C. et Thomas. Merci à vous tous pour votre soutien et l'amitié que vous m'apportez, les moments de joie passés ensemble depuis maintenant 10 ans ! Merci d'être ces chers amis et d'être là pour moi.

Je ne sais pas si c'est lieu pour exprimer cela, c'est pour ça que je n'écrirai que quelques lignes pour toi, car sinon j'aurais trop de choses à écrire et je préfère que cela

reste entre nous. En tout cas je tiens à te dire que sans toi et sans ton soutien je n'aurais jamais pu réaliser tout ce que j'ai réalisé durant ces trois années tant professionnellement que personnellement. Merci d'être à mes côtés et de me soutenir tous les jours. Maintenant voyons ensemble ce que le l'avenir nous prépare !

Pour finir, je tiens à remercier profondément ma famille, pour leurs soutiens et l'amour inconditionnel que vous m'apportez tous les jours. Je tiens à remercier tout particulièrement Mathilde, Anouk et mon père pour leurs soutiens durant toutes ces années malgré certains petits changements d'orientation. Papa je tenais à t'écrire ces quelques lignes pour te remercier tout d'abord pour m'avoir donné le goût des sciences, en espérant que tout ce travail te rende fier. Je voulais également te remercier pour tout ce que tu as pu fait pour moi et encore plus quand j'étais petit, je me rends encore plus compte de tout cela maintenant que j'ai grandi.

Table des matières

Introduction générale	5
Chapitre 1 : Etude Bibliographique	13
1 La Cellulose	15
2 Les nanocelluloses	18
3 Les nanocristaux de cellulose (NCC)	20
3.1 Morphologie des NCC.....	20
3.2 Auto-assemblage des NCC en structure chiral nématique	22
4 Différentes techniques d'orientation des NCC	30
4.1 Orientation sous champs électriques et magnétiques	31
4.2 Orientation par centrifugation (spin coating).....	34
4.3 Orientation par congélation unidirectionnelle puis lyophilisation (Freeze casting/Ice templating).....	34
4.4 Orientation par écoulement (forces de cisaillement)	35
5 Le procédé d'ultrafiltration (UF)	38
5.1 Applications du procédé de filtration à des suspensions de NCC, résumé des connaissances acquises dans la littérature.....	40
6 Photopolymérisation UV	48
6.1 Principe général	48
6.2 Principe de la réaction de photopolymérisation.....	48
6.3 Influence de divers paramètres sur la photopolymérisation.....	49
6.4 Photopolymérisation UV et NCC : Applications.....	53
Chapitre 2 : Matériels et Méthodes	55
1 Suspensions utilisées	57
1.1 NCC fabriqués au laboratoire.....	57
1.2 NCC de l'université du Maine.....	58
1.3 Polymères utilisés	58
2 Matériels	59
2.1 Préparation des suspensions de NCC en phase aqueuse	59
2.2 Préparations des suspension Polymère/NCC	60
3 Caractérisation des suspensions de NCC	60
3.1 Microscopie électronique en transmission (MET)	60
3.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	61
3.3 Zétamétrie	62
3.4 Titrage calorimétrique isotherme (Isothermal titration calorimetry) (ITC)	64
3.5 Spectroscopie Infrarouge	64

3.6	Mesures optiques entre polariseurs croisés	64
3.7	Microscopie optique en lumière polarisée (PLM)	66
3.8	Rhéologie des suspensions de NCC	68
4	Expériences de filtration des suspensions	74
4.1	Principe théorique de l'ultrafiltration (UF).....	74
4.2	Dispositif expérimental du procédé d'ultrafiltration	81
4.3	Protocole expérimental de filtration.....	81
4.4	Cellules de filtration	82
5	Caractérisations structurales <i>in situ</i> et <i>ex situ</i>	86
5.1	Expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).....	86
5.2	Mesures de diffusion de lumière aux petits angles (SALS)	98
5.3	Analyse des spectres de diffusion SAXS et SALS	100
5.4	Diffraction de rayons X aux grands angles (DRX).....	106
5.5	Microscopie électronique à balayage (MEB)	107
6	Caractérisations des propriétés spécifiques des nanocomposites 1 mm	108
6.1	Propriétés mécaniques en traction	108
6.2	Propriétés d'hygromorphisme.....	109
7	Conclusion.....	111
Chapitre 3 : Etude multi-échelle de l'auto-assemblage chiral des nanocristaux de cellulose au cours du processus d'ultrafiltration frontale		
113		
1	Caractérisation des NCC (diagramme de phase, détermination de la distance interparticulaire et du pas de phase cholestérique)	115
2	Filtration suivie par SAXS <i>in situ</i>.....	120
2.1	Sous pression	120
2.2	Sous relaxation	124
3	Filtration suivie par SALS <i>in situ</i>	126
3.1	Sous pression	126
3.2	Sous relaxation	130
4	Filtration à 2 wt% en NCC suivie par SALS <i>in situ</i>	131
5	Caractérisation <i>ex situ</i> du dépôt de filtration de NCC.....	135
6	Aide à la compréhension des structures cholestériques observable en MEB	140
7	Conclusion.....	142
Chapitre 4 : Recherche d'un polymère photopolymérisable et hydrosoluble		
145		
1	Cahier des charges	147
2	Données bibliographiques	148
2.1	L'alcool polyvinylique-styrylpyridinium (PVA-SBQ)	148

2.2	La polyvynilpyrrolidone (PVP)	149
2.3	Le polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA)	151
3	Tests des polymères avec les NCC.....	154
3.1	NCC/PVA-SBQ.....	154
3.2	Test de filtration frontale PVA-SBQ/NCC.....	155
3.3	NCC/PVP	156
3.4	NCC/PEGDA.....	157
4	Conclusion.....	159
Chapitre 5 : Etude multi-échelle du diagramme de phase ternaire H₂O-NCC-PEGDA		161
1	Interactions physico-chimiques entre NCC et PEGDA	163
2	Effet de la concentration en PEGDA sur le comportement cristal liquide des NCC	166
2.1	Etudes du comportement rhéologique des suspensions PEGDA/NCC.....	166
2.2	Variation de la fraction volumique de la phase anisotrope en fonction de la concentration PEGDA.....	172
2.3	Variation de la distance interparticulaire (SAXS).....	173
2.4	Variation du pas (SALS)	174
2.5	Observations en microscopie optique en lumière polarisée (PLM)	175
2.6	Variation de la force chirale	176
2.7	Résumé de l'effet du PEGDA sur le comportement cristal liquide	177
3	Diagramme de phase PEGDA/NCC.....	180
4	Conclusion.....	188
Chapitre 6 : Développement de nanocomposites PEGDA/NCC.....		191
1	Fabrication des nanocomposites	195
2	Nanocomposites 8 mm	196
2.1	Etude du nanocomposite 8 mm à $C_{NCC} = 2$ wt% filtré 24h	196
2.2	Contrôle structural de la couche orientée des nanocomposites 8 mm en fonction des différents paramètres du procédé de filtration	200
2.3	Structure micrométrique des nanocomposites 8 mm par MEB.....	207
2.4	Corrélation entre les résultats SAXS et MEB des nanocomposites 8 mm.....	211
3	Nanocomposites 1 mm	215
3.1	Comportement général des nanocomposites 1 mm	215
3.2	Structures des nanocomposites 1 mm	217
3.3	Propriétés mécaniques en traction	226
3.4	Essai exploratoire de l'évolution des propriétés mécaniques en traction sous SAXS <i>in situ</i>	229

3.5 Propriétés d'hygromorphismes : des mesures d'absorption d'eau aux matériaux actionneurs	231
4 Fabrication de nanocomposites orthotropes.....	241
5 Conclusion.....	247
Conclusion générale et perspectives	249
Nomenclature	261
Références.....	267
Résumé des activités et contributions des auteurs.....	293



Introduction générale



Pour garantir un avenir viable pour les générations futures, il est nécessaire de prendre en compte les enjeux environnementaux actuels, avec notamment la réduction de l'utilisation d'énergies fossiles et de la pollution générée par les matériaux plastiques issues de la pétrochimie. C'est pourquoi les scientifiques et les industriels cherchent à développer des matériaux plus respectueux de l'environnement. Cela se traduit par une volonté de développer à court terme des matériaux biosourcés et biodégradables permettant de remplacer les matériaux toxiques et non-biodégradables issus de la pétrochimie, tout en offrant des propriétés intrinsèques similaires voire supérieures. Pour obtenir des matériaux avec des propriétés bien définies il est nécessaire de contrôler leur structuration à toutes les échelles du matériau, allant de la brique élémentaire au matériau dans son ensemble. Depuis plusieurs années, les polysaccharides apparaissent comme une solution de biopolymère à fort potentiel. En effet, hormis les applications traditionnelles des fibres de polymères naturels dans les industries textiles, papetières ou alimentaires, les nanoparticules de polysaccharides, utilisées en tant que briques élémentaires pour la conception de nanomatériaux à haute performance et à forte valeur ajoutée, apparaissent aujourd'hui très attractives.

Dans ce contexte, l'utilisation de nanocristaux de cellulose (NCC), qui sont obtenus principalement de l'hydrolyse acide de microfibrilles de cellulose, est une solution particulièrement séduisante. Ils sont généralement sous forme de suspension aqueuse colloïdale stable induite par les répulsions électrostatiques des groupements ester sulfates obtenus à leur surface durant l'hydrolyse acide. Les NCC sont des nanobâtonnets cristallins qui ont des dimensions qui peuvent varier suivant différents paramètres, allant de 3 à 20 nm pour la section transversale et de 100 à 3000 nm pour la longueur, et avec un facteur de forme élevé. Les NCC présentent l'avantages d'avoir une surface spécifique élevée (150 – 300 m²/g) ainsi que des propriétés mécaniques remarquables, avec un module élastique comparable à celui du Kevlar (150 GPa) tout en ayant une faible densité (Habibi, Lucia, et Rojas 2010; L. Holt et al. 2010; B. L. Peng et al. 2011). Par ailleurs, ces nanoparticules définies non toxiques par le gouvernement Canadien possèdent des propriétés d'auto-organisation en phase chirale nématique qui génèrent des propriétés optiques ou mécaniques très intéressantes. Du fait, de toutes ces propriétés et de leur caractère abondant et renouvelable, les NCC sont une solution idéale et durable de brique élémentaire pour la fabrication de matériaux hiérarchiques ajustables pour diverses fonctions.

L'augmentation exponentielle de l'intérêt académique pour ces nanoparticules (**Figure A**) voit de nombreuses entreprises depuis plusieurs années se développer dans la production de NCC en grande échelle. C'est le cas par exemple de la société Celluforce présente au Canada depuis 2012 qui est capable de produire plus d'une tonne de NCC par jour. L'implication des industriels démontre tout le potentiel et l'attractivité de ces nanoparticules.

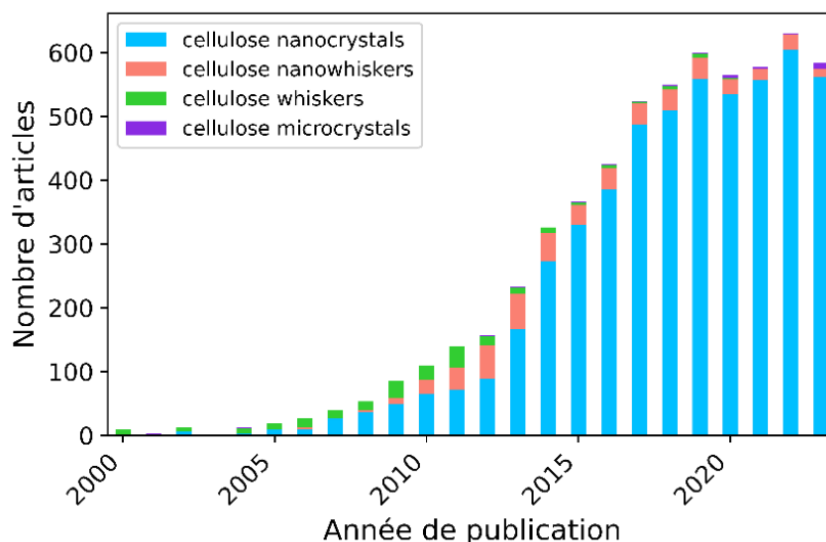


Figure A : Evolution du nombre d'articles scientifiques contenant « cellulose nanocrystals », « cellulose nanowhiskers », « cellulose whiskers » ou « cellulose microcrystals » dans le titre, sur google scholar de 2000 à 2023.

Différentes applications des NCC ont déjà été envisagées (**Figure B**) : additifs pour l'alimentaire et les cosmétiques, emballages intelligents, mousses, membranes à porosité contrôlée, nanocomposites biocompatibles, nanocomposites avec des applications photoniques...



Figure B : Exemples d'applications des NCC dans différents domaines. Figures "photonique" de (Droguet et al. 2022) et "mousse" de (Mandin et al. 2021)

Cependant, il demeure difficile d'atteindre une performance optimale pour ces matériaux. Ceci est lié à la nécessité d'obtenir une organisation quasi-parfaite sur une large gamme d'échelle. Au cours des procédés de fabrication actuels (extrusion, couchage, déposition, électrospinning, spin coating), l'une des principales difficultés est le contrôle de l'orientation des nanoparticules cellulosiques et l'obtention d'une homogénéité de leur organisation sur des domaines étendus. Actuellement, cette homogénéité est limitée car ces procédés sont couramment mis en œuvre à la concentration finale en nanoparticules des composites fabriqués. Le niveau de concentration est si élevé que les interactions colloïdales prédominent, les forces de pression, de cisaillement ou capillaires appliquées, empêchant un contrôle efficace des orientations sur une large gamme d'échelles.

Cette limitation peut être dépassée à l'aide de la séparation membranaire et plus précisément l'ultrafiltration. En effet, ce procédé permet de concentrer des suspensions de NCC à partir de concentrations initiales dans le domaine dilué, où les forces de cisaillement et de pression sont suffisamment élevées vis-à-vis des forces d'interactions colloïdales pour induire un fort degré d'alignement des nano-objets près de la surface de la membrane et contrôler la structure du dépôt. Il a été montré dans des travaux précédents au sein du laboratoire que l'ultrafiltration de suspensions aqueuses de NCC, suivie par un séchage à l'air libre du dépôt concentré, permettait de générer des structures stratifiées avec une uniformité d'orientation au sein des couches sur des distances jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres (Semeraro et al. 2020).

Néanmoins, des études récentes au laboratoire ont aussi montré que des phénomènes de relaxation partielle pouvaient se produire en fin de filtration suite à l'arrêt de la pression imposée. (Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Dufresne, et al. 2019; Mandin et al. 2024). Par conséquent, la méthode innovante de fabrication proposée dans ce projet est d'organiser les nanocristaux de cellulose par le procédé d'ultrafiltration frontale en présence d'un polymère photopolymérisable et de réticuler le mélange par rayonnement UV afin de figer les structures générées.

L'objectif global de cette thèse est donc le développement de nanocomposites cellulosiques par ultrafiltration combinée à la photopolymérisation UV, pour des applications allant de l'emballage, à la microélectronique, au médical et au domaine de la photonique. Ces nanocomposites seront principalement constitués de nanocristaux de cellulose et d'un polymère photopolymérisation UV, qui pourront être associés à d'autres

types de nanoparticules. Afin de comprendre les mécanismes structuraux et physicochimiques impliqués lors de ce nouveau procédé de fabrication, une approche multi-échelle sera utilisée avec des caractérisations *in situ* par diffusion de la lumière (SALS) et des rayons X aux petits angles (SAXS) lors de l'ultrafiltration et de la photopolymérisation UV, et *ex situ* par observation directe par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). Par ailleurs, les propriétés fonctionnelles des nanocomposites développés seront caractérisées et reliées à la structure des composites fabriqués.

Le contexte de ce travail sera présenté dans le premier chapitre, ainsi que le principe général des techniques utilisées. Dans un premier temps, un état de l'art sera réalisé sur les nanocristaux de cellulose rappelant leur origine, leurs caractéristiques, leurs propriétés ainsi que les méthodes utilisées pour les caractériser. Ensuite, nous donnerons un aperçu des méthodes utilisées pour orienter les NCC dans différents types de matériaux. Puis nous présenterons des généralités sur l'ultrafiltration et la photopolymérisation UV qui permettront de comprendre la démarche du travail scientifique menée dans cette thèse. Enfin, une étude bibliographique de différents exemples de procédés de mise en forme de nanomatériaux permettra de contextualiser les objectifs du projet.

Dans le deuxième chapitre, les protocoles expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation employées seront décrits.

Le troisième chapitre sera axé sur la compréhension multi-échelle des mécanismes de structuration des NCC dans l'eau lors du procédé d'ultrafiltration frontale. Pour cela, dans un premier temps, le diagramme de phase des NCC dans l'eau a été déterminé. Ensuite, une étude *in situ* multi-échelle par diffusion de rayons X et de lumière aux petits angles a été réalisée lors de l'ultrafiltration frontale d'une suspension de NCC dans l'eau. Enfin, des caractérisations *ex situ* sur le dépôt formé lors de la filtration et séché à l'air libre ont été effectuées par diffraction de rayons X aux grands angles (WAXS) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Le chapitre quatre est dédié au choix d'un polymère photopolymérisable UV répondant au cahier des charges du projet. Pour cela, une étude bibliographique a permis de retenir trois polymères : l'alcool polyvinylique-styrylpyridinium (PVA-SBQ), la

polyvinylpyrrolidone (PVP) et le polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA). Ces trois polymères ont été testés pour vérifier s'ils répondent ou non au cahier des charges défini. Ces travaux ont permis de retenir le PEGDA comme polymère photopolymérisable. Ainsi, le chapitre cinq portera sur l'étude physico-chimique de la stabilité de suspensions contenant du PEGDA et des NCC. Tout d'abord, une étude multi-échelle de l'influence de la quantité de PEGDA sur les interactions et la formation de structure chirale nématique des NCC a été réalisée. Puis, le domaine d'existence de phase chirale nématique a pu être tracé pour la première fois sur un diagramme de phase ternaire PEGDA/NCC/eau.

Le chapitre six concernera le principal objectif de cette thèse, le développement de nanocomposites fonctionnels à base PEGDA/NCC obtenus par ultrafiltration frontale et photopolymérisation UV. Dans ce chapitre, une première partie portera sur la fabrication des nanocomposites PEGDA/NCC ainsi que sur l'étude de la structure multi-échelle obtenue et caractérisée par SAXS et MEB. Une seconde partie décrira la fabrication des nanocomposites de plus grande dimension, de même que leur caractérisation structurale. De plus, les propriétés mécaniques et d'hygromorphisme finales des nanocomposites seront déterminées par l'utilisation de méthodologies originales couplant respectivement mesures de traction et SAXS et analyses d'images sur les nanocomposites.

Enfin, le manuscrit s'achèvera par une conclusion générale présentant une synthèse des différents résultats obtenus, suivie de perspectives envisageables à la suite de ce travail.



Chapitre 1 : Etude Bibliographique



1	La Cellulose.....	15
2	Les nanocelluloses	18
3	Les nanocristaux de cellulose (NCC).....	20
4	Différentes techniques d'orientation des NCC	30
5	Le procédé d'ultrafiltration (UF)	38
6	Photopolymérisation UV.....	48

Dans ce chapitre, nous rappellerons les connaissances actuelles nécessaires à la compréhension de ce travail sur la cellulose et les nanocristaux qui en sont extraits. Au vu des dernières années de l'augmentation conséquente des articles scientifiques sur ce sujet, cette étude ne se veut pas exhaustive. Ensuite, une partie exposera les différentes techniques permettant d'orienter les nanocristaux de cellulose (NCC) dans des matériaux. La technique de l'ultrafiltration, ainsi que la photopolymérisation UV seront ensuite détaillées. Enfin, des exemples de filtration et de photopolymérisation avec des NCC seront présentés.

1 La Cellulose

1.1 La paroi végétale

La paroi végétale qui compose la majorité de la biomasse a une structure composite hautement organisée et chimiquement complexe (composition et interactions), ce qui confère une certaine rigidité et élasticité aux plantes/bois (Burgert 2006). La composition de la paroi végétale dépend du type de plante et de sa fonction (Pettolino et al. 2012) mais elle est généralement composée de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines et de pectines (Varner et Lin 1989).

La paroi végétale a pour rôle de protéger et d'entourer les cellules ; elle évolue avec le stade de développement des cellules. De plus elle est très importante pour la vie de la plante puisqu'elle permet la communication intercellulaire, le transport de l'eau et de la sève et les mécanismes de défense contre les pathogènes (Cosgrove 2005). Il existe deux types de parois : la paroi primaire qui entoure les cellules jeunes en développement et la paroi secondaire qui se forme lors de la mort des cellules. Ces deux parois ont des propriétés bien différentes, la paroi primaire est fine, souple et hydrophile alors que la paroi secondaire est épaisse, rigide et hydrophobe (Timell 1967).

1.1.1 La paroi primaire

La paroi primaire est principalement composée de polysaccharides (cellulose, pectines et hémicelluloses) mais aussi de protéines, minéraux et pigments (Timell 1967). Elle est organisée sous la forme d'un réseau de cellulose relié par des hémicelluloses dans lequel il y a un réseau de pectines et de protéines structurales (**Figure 1.1**) (Sticklen 2008).

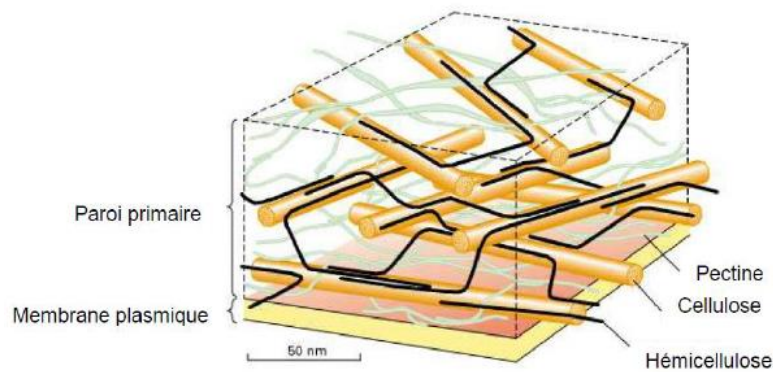


Figure 1.1: Représentation schématique de la paroi primaire des cellules végétales (Sticklen 2008)

1.1.2 La paroi secondaire

La paroi secondaire est le fruit de la croissance cellulaire et correspond à la morphologie finale de la cellule. La composition de cette paroi varie en fonction de la plante et du tissu considéré, cependant elle est composée principalement de cellulose, mais aussi de lignine et d'hémicelluloses. Cette paroi est constituée de 3 couches S1, S2 et S3 (**Figure 1.2**). Ces couches sont composées de microfibrilles de cellulose disposées parallèlement en forme de spirale. Ces couches sont différenciables par leur épaisseur et l'angle entre la microfibrille et la direction axiale de la fibre. Il existe très peu de différences entre les couches S1 et S3. Cependant la couche S2 contraste avec ses voisines, avec l'orientation de ses microfibrilles et son épaisseur qui est nettement supérieure. De ce fait, la couche S2 est décisive dans la reprise des efforts mécaniques (Navi et Heger 2005). Cette organisation des microfibrilles dans la paroi secondaire permet la tenue mécanique de la paroi végétale entière, puisque dans la paroi primaire les microfibrilles ne sont pas ordonnées.

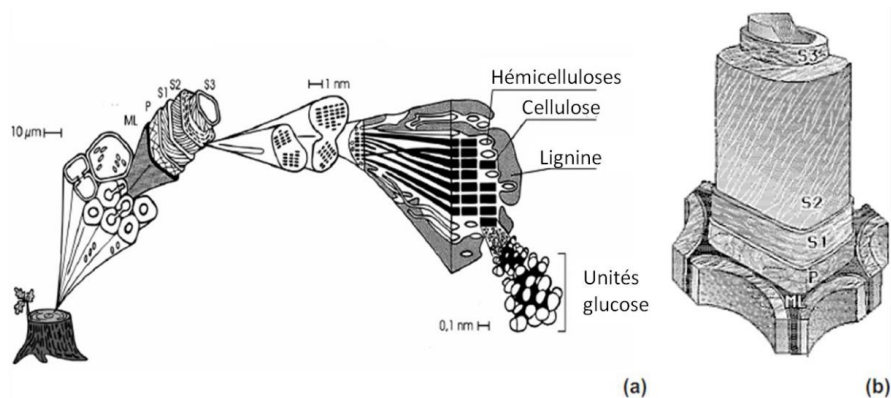


Figure 1.2 : (a) Les différentes couches de la paroi végétale ainsi que leur composition, et (b) la paroi végétale avec ses différentes zones (avec ML pour lamelle moyenne, P pour paroi primaire et S pour paroi secondaire) (issu de (Chemin 2014))

1.1.3 Les composants de la paroi végétale

La paroi végétale est composée principalement de plusieurs familles de polymères : la cellulose, les hémicelluloses, les pectines et les lignines. Seulement la cellulose sera présentée dans ce rapport puisque c'est elle qui est utilisée dans cette thèse.

1.1.4 La cellulose

La cellulose est le polymère de la biomasse le plus abondant sur Terre, il est également biodégradable. La cellulose est le composé structural de base des parois cellulaires des plantes et du bois qui leur confère une certaine résistance et élasticité. La cellulose provient de différentes sources : telles que le bois, les fibres de graines (coton, coco...), les fibres libériennes (lin, chanvre, jute, ramie...), les animaux marins (tuniciers), les algues, les champignons, les invertébrés et les bactéries (Nechporchuk, Naceur Belgacem, et Bras 2016). Sa formule brute est $(C_6H_{10}O_5)_n$, c'est un polysaccharide linéaire constitué d'unités β -D-glucopyranosyles liées par des liaisons glycosidiques β -1,4 (**Figure 1.3**). Du fait de ses groupements hydroxyles, la cellulose peut créer facilement des liaisons hydrogènes intermoléculaires et des liaisons de van der Waals qui vont apporter une grande stabilité à la forme solide de la cellulose.

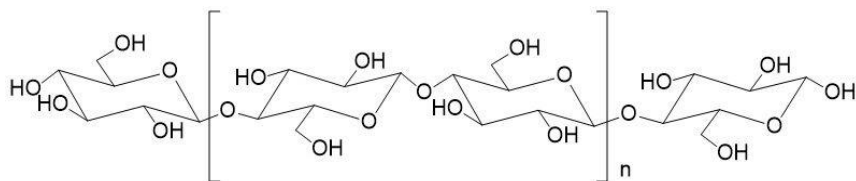


Figure 1.3 : Formule chimique de la cellulose

La cellulose possède une organisation hiérarchique qui est représentée sur la **Figure 1.4**. Ainsi, une fibre végétale de cellulose est constituée de faisceaux de macrofibres (Longueur (L) : 1-2 mm et Diamètre (D) : 60-360 μ m), eux-mêmes formées de microfibrilles de cellulose (Diamètre (D) : 10-30 nm) qui sont composées de fibres élémentaires (appelé fibrilles) qui sont les plus petites fibres de cellulose (Diamètre (D) : 1.5 à 3.5nm) (Saelices 2016).

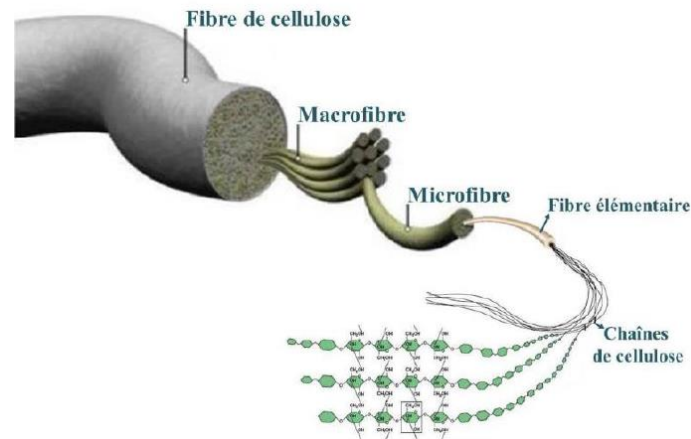


Figure 1.4 : Structure hiérarchique des fibres de cellulose (Saelices 2016)

2 Les nanocelluloses

A partir de la transformation de la cellulose, plusieurs produits finis peuvent être obtenus : les dérivés cellulosiques. Il existe 3 types de dérivés cellulosiques : les dérivés de cellulose (carboxyméthylcellulose (CMC), hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), triacetyl cellulose (TAC), éthyl cellulose (EC), ...), les celluloses régénérées et les nanocelluloses. Ces dernières sont des nano-objets dont les longueurs varient de 50 nm à quelques micromètres de long avec des dimensions latérales de l'ordre de 3-50 nm selon les méthodes de préparation et la source de cellulose (N. Lin, Huang, et Dufresne 2012; Kargarzadeh et al. 2017; Salimi et al. 2019). On distingue différents types de nanocelluloses (**Figure 1.5**) : les nanocristaux de cellulose (ou NCC), les nanofibrilles de cellulose (ou NFC) et la cellulose bactérienne (ou CB).

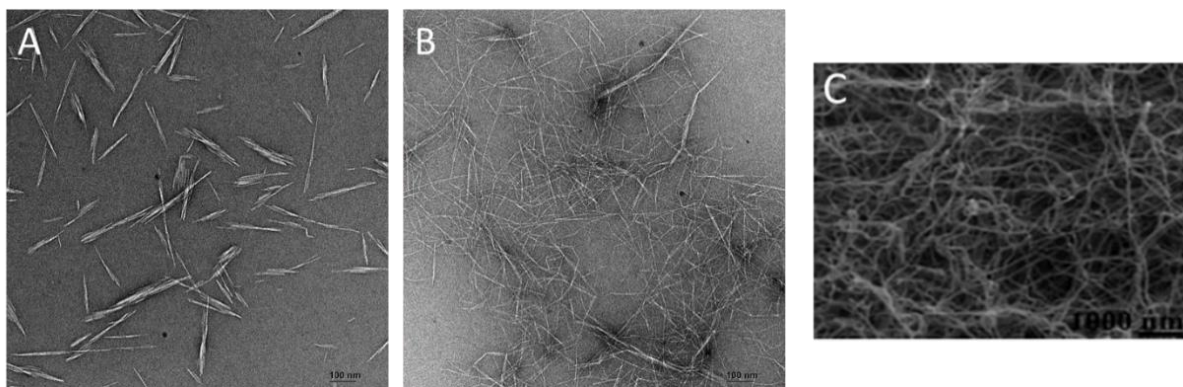


Figure 1.5 : (A) NCC, (B) NFC, (C) CB (Klemm et al. 2011)

Les nanocelluloses sont insolubles dans la plupart des solvants, mais comme elles ont des dimensions nanométriques, elles se présentent généralement sous la forme de dispersion colloïdale.

2.1 Les nanofibrilles de cellulose (NFC)

Les NFC sont donc des nanofibres longues et fines qui ont généralement une dimension latérale de 5 à 50 nm et longitudinale de quelques micromètres (Nechyporchuk, Naceur Belgacem, et Bras 2016). Les NFC ont donc un facteur de forme très élevé et sont composées de domaines cristallins et amorphes, ce qui leur confèrent des propriétés mécaniques remarquables, avec expérimentalement un module de Young autour de 140 GPa (W. Chen et al. 2014; Iwamoto et al. 2009; Yano et al. 2005).

Il existe différents processus de production de NFC qui vont jouer sur la morphologie (dimensions et donc facteur de forme), la cristallinité et la chimie de surface (Missoum, Belgacem, et Bras 2013).

La désintégration mécanique est une première technique. Une pâte de cellulose est passée dans un broyeur et homogénéisée par la suite. Cela va permettre de délaminer les nanofibres en appliquant une énergie suffisante pour casser les liaisons hydrogènes inter fibrillaires. Cette méthode est aujourd'hui utilisée pour la production industrielle de NFC. Cependant, cette technique est très énergivore et donc implique un coût de production et environnemental très élevé, par conséquent divers prétraitements des fibres ont été proposés pour faciliter la désintégration mécanique. Les prétraitements des nanofibres reposent sur l'introduction d'espèces chimiques chargées à la surface des nanofibrilles ou l'utilisation d'enzymes avant la délamination par méthodes mécaniques. Par exemple, Waberg et al. (Wagberg et al. 1987) ont fait une étape de carboxyméthylation avant une homogénéisation, c'est-à-dire qu'ils ont greffés des groupements carboxyméthyles sur les groupes hydroxyles, ce qui permet d'avoir une surface chargée qui rend la délamination des fibres plus facile. Saito et al. (Saito et al. 2006) ont quant à eux testé une oxydation des nanofibres par le radical 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) avant un traitement mécanique. Ce radical TEMPO vient oxyder les nanofibrilles en oxydant les groupes alcool primaires en groupes carboxylate anioniques en milieu aqueux. Cela va donc créer des charges négatives à la surface des nanofibres et donc va engendrer de la répulsion électrostatique entre ces fibres qui va lutter contre la sédimentation et permettre d'obtenir une suspension colloïdale stable de NFC (**Figure 1.6**).

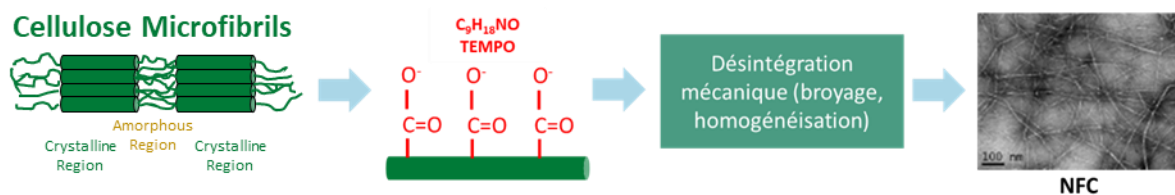


Figure 1.6 : Processus de production de NFC avec prétraitement par TEMPO

Les NFC sont donc des produits dérivés de la cellulose qui peuvent être transformés en différents matériaux comme par exemple des films (J. Huang et al. 2013; Nogi et al. 2009). Ces films de NFC ont aussi un fort potentiel dans le domaine de l'emballage puisqu'ils sont une bonne barrière à l'oxygène comme l'ont montré Syverud et Stenius (Syverud et Stenius 2008) avec une valeur de taux de transmission de l'oxygène (OTR) obtenue de $17.75 \pm 0.75 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$ à 23°C et 0% d'humidité relative (RH). Il est aussi possible de transformer les NFC en hydrogel, qui peuvent être applicables à différents domaines comme l'ingénierie tissulaire, l'administration de médicaments, les absorbants, les capteurs, les lentilles de contact et la purification (H. Dong et al. 2013). Enfin, les NFC peuvent également être assemblées en aérogels pour la fabrication de super absorbants par exemple (Nguyen et al. 2014; Mandin et al. 2021).

3 Les nanocristaux de cellulose (NCC)

3.1 Morphologie des NCC

L'hydrolyse acide des microfibrilles de cellulose permet de dégrader précisément les parties amorphes de ces dernières. Cela conduit à l'individualisation des parties cristallines sous forme de nanocristaux plus court que les microfibrilles initiales (**Figure 1.7**). Généralement, l'hydrolyse acide est faite en utilisant de l'acide sulfurique concentré, qui apporte des groupes sulfates négativement chargés sur la surface des nanocristaux, permettant d'obtenir une suspension colloïdale stable des NCC (répulsion des charges négatives) (Marchessault, Morehead, et Walter 1959).

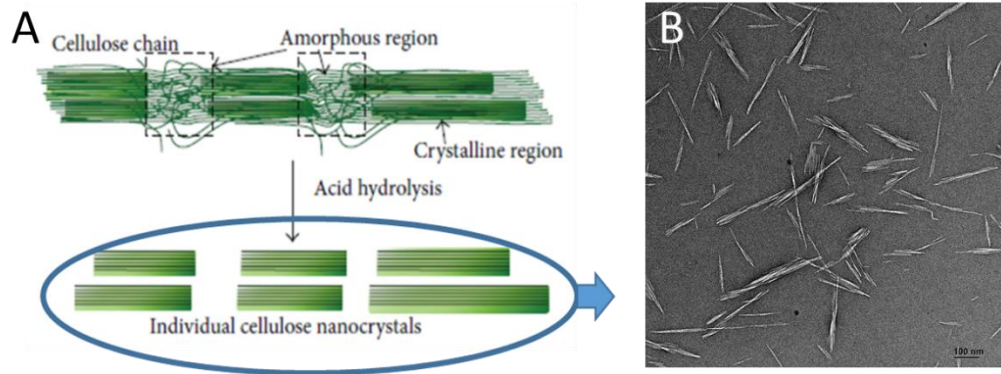


Figure 1.7 : A) Préparation des nanocristaux de cellulose par hydrolyse acide (H. V. Lee, Hamid, et Zain 2014) et (B) Image de Microscopie Electronique en Transmission (MET) de nanocristaux de cellulose ou NCC (barre d'échelle 100 nm).

Ainsi, le taux de charge à la surface des NCC est un paramètre important car il contribue à la stabilité colloïdale des suspensions, et parce qu'il influence la structure des matériaux dans lesquels les NCC sont introduits. Ce taux de charge peut varier entre 0.15 et 0.6 e/nm², et il dépend de plusieurs paramètres de l'hydrolyse acide tels que : la concentration en acide, la durée d'hydrolyse, le rapport acide/cellulose et la température (X.-M. Dong, Revol, et Gray 1998; Beck-Candanedo, Roman, et Gray 2005; Hamad et Hu 2010). De plus, la source des NCC peut également l'influencer, par exemple il a été constaté que les NCC de coton étaient plus chargés que ceux issus du tunicier (Martin 2015).

Les NCC peuvent être produits à partir de nombreuses sources cellulosiques (Almashhadani et al. 2022; Clarkson et al. 2021; J. Moon et al. 2011; Trache et al. 2017), en théorie, tous les organismes produisant de la cellulose cristalline. Cependant, la longueur des parties cristalline et amorphe, ainsi que leur dimension latérale varie suivant la source. Ainsi, les NCC sont des particules sous forme de bâtonnets parallélépipédiques qui ont des dimensions variables en fonction de la source. Par exemple pour des NCC provenant de bois ou de coton, qui sont les plus couramment utilisés, leur longueur peut varier de 100 à 250 nm avec un rapport d'aspect de 5 à 50 (Beck-Candanedo, Roman, et Gray 2005; L. Chen et al. 2015; Elazzouzi-Hafraoui et al. 2008; Schütz et al. 2018). Plus récemment, des études se sont portées sur la production de NCC à partir de sources non lignocellulosiques qui tendent à avoir de plus longues parties cristallines. C'est le cas par exemple des NCC provenant de bactéries qui ont une longueur de 0.5 à 2 µm avec un facteur de forme de 30 à 100 (Araki et Kuga 2001; Hirai et al. 2009; Martínez-Sanz, Lopez-Rubio, et Lagaron 2011; Sacui et al. 2014), ou d'algue qui ont généralement une longueur de 0.1 à 4 µm (El Achaby et al. 2018; Ko et al. 2018;

Nishiyama et al. 1997; Y. Zhang et al. 2018) ou encore des NCC provenant de tunicier qui sont des invertébrés marins qui permettent d'obtenir des NCC de 0.1 à 3 μm de longueur avec un facteur de forme de 50 à 150 (Elazzouzi-Hafraoui et al. 2008; Kimura et al. 2005).

Les dimensions des NCC sont donc très influencées par l'origine de la cellulose mais également par les conditions d'hydrolyse. En effet, il a été montré par (Beck-Candanedo, Roman, et Gray 2005) que la longueur des NCC issus de la pâte de bois est plus petite quand le rapport acide/cellulose ou la durée de l'hydrolyse sont augmentés. De même Dong et al. (X.-M. Dong, Revol, et Gray 1998) ont montré que la longueur des NCC provenant de papier Whatman décroît avec l'augmentation du temps d'hydrolyse passant de 390 à 177 nm avec une augmentation de 10 à 240 min. Il a également été montré que la température d'hydrolyse influence la longueur de NCC comme il a été rapporté par Elazzouzi-Hafraoui et al. sur des NCC issus de coton, avec l'obtention de NCC de longueur de 141, 131, 128 et 105 nm avec des température d'hydrolyse respective de 45, 54, 60 et 72 °C (Elazzouzi-Hafraoui et al. 2008).

Quant aux dimensions latérales des NCC (largeur/épaisseur) elle n'est pas influencée par les conditions d'hydrolyse (Beck-Candanedo, Roman, et Gray 2005; Elazzouzi-Hafraoui et al. 2008). En revanche, elle dépend de l'origine de la cellulose. Les dimensions de la section latérale des parties cristallines des microfibrilles de cellulose sont définies *in vivo* par les complexes terminaux (Brown Jr. 2004).

A noter que les CNC sont issus de sources naturelles ce qui engendre une grande polydispersité en termes de morphologie (**Figure 1.7B**). Ainsi il est nécessaire de mesurer un nombre important de particules (quelques centaines) afin d'acquérir des statistiques suffisantes. Pour caractériser les dimensions géométriques des NCC, différentes techniques peuvent être utilisées comme des techniques de microscopie (électronique en transmission, cryomicroscopie électronique, microscopie électronique à balayage, AFM) et des mesures de diffusion de rayonnements (neutrons et rayons X aux petits angles, rayons X au grands angles, diffusion dynamique de la lumière).

3.2 Auto-assemblage des NCC en structure chiral nématique

L'une des propriétés intéressantes des NCC, et plus généralement des suspensions colloïdales concentrées d'objets anisotropes, est leur organisation spontanée en structures ordonnées. A partir d'une concentration critique, les bâtonnets s'orientent tous dans une direction commune et à égale distance, ce qui est caractéristique d'un

comportement de type cristal liquide nématique lyotrope. Ce comportement a été montré sur les NCC (Marchessault, Morehead, et Walter 1959; Revol et al. 1992). Cependant, cela avait été démontré bien avant sur d'autres systèmes tels que : le pentoxyde de vanadium (Zocher 1925), les nanoparticules d'oxides métalliques (Davidson, Garreau, et Livage 1994; Davidson et Gabriel 2005; Lekkerkerker et Vroege 2013), les nanocristaux de poly(tetrafluoroéthylène) (Folda et al. 1988), le virus de la mosaïque du tabac (Bawden et al. 1936), le virus fd (bactériophage filamenteux) (Dogic et Fraden 2000; Grelet et Fraden 2003), les fragments d'ADN (Strzelecka, Davidson, et Rill 1988), les fibres de collagène (Giraud-Guille, Mosser, et Belamie 2008), et des nanocristaux de chitine (Revol et Marchessault 1993; Belamie, Davidson, et Giraud-Guille 2004).

Les cristaux liquides (ou mésophases) ont été découverts dans les années 1880-1890 par deux chercheurs, Otto Lehmann et Friedrich Reinitzer. Ils réalisent que ces matériaux sont biréfringents, ce qui les classe à l'époque comme systèmes cristallins, mais qui ont aussi une grande fluidité comme un liquide, d'où le terme de cristal liquide (Navard 2014). La formation de cette structure anisotrope appelée nématique est d'origine entropique. Dans la phase isotrope (dispersion diluée), les particules sont réparties de façon aléatoire, sans orientation privilégiée. Dans la phase nématique anisotrope (à une concentration plus élevée dans le cas des lyotropes), les particules ont des positions aléatoires mais possèdent un ordre orientationnel. Ainsi, dans cet état le système perd en entropie par l'augmentation de l'ordre des particules. Cette organisation du système a pour conséquence d'augmenter la liberté de mouvement de translation des particules et ainsi d'augmenter l'entropie de translation. Cet effet de nature stérique est facilement compréhensible par le fait que, pour des particules ou molécules rigides avec un grand rapport d'aspect il est difficile de modifier leur organisation dans l'espace à partir d'une certaine concentration (Navard 2014). C'est justement ce qu'a démontré analytiquement Onsager en 1949 (Onsager 1949). Il a pu calculer les concentrations critiques pour passer d'un état isotrope à nématique pour des particules sous forme de bâtonnets avec un $D/L \ll 1$, par les relations : $n_i = 13.36/\pi L^2 D$ et $n_a = 17.96/\pi L^2 D$, avec L la longueur des bâtonnets, D leurs diamètre, n_i la densité en nombre de bâtonnets à partir de laquelle la première goutte de phase anisotrope apparaît et n_a celle où la suspension devient totalement anisotrope (**Figure 1.8**). Cette théorie a depuis été étendue en prenant en compte notamment les facteurs de forme finis (S. Lee 1987), l'effet

de la polydispersité (Vroege et al. 2006) et la répulsion électrostatique (Stroobants, Lekkerkerker, et Odijk 1986).

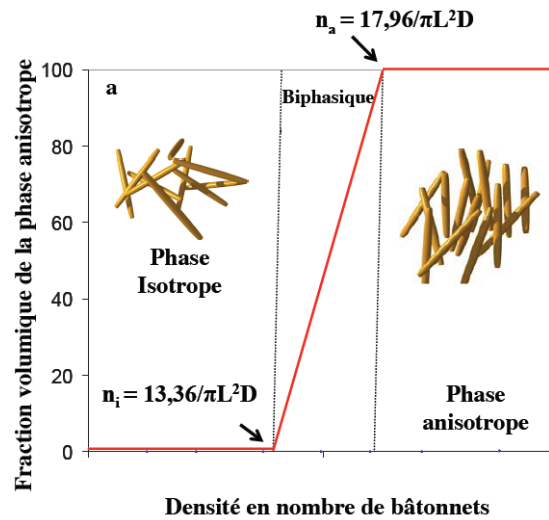


Figure 1.8 : Diagramme de phase d’une suspension colloïdale de type cristal liquide d’objets anisotropes et concentrations critiques calculées par Onsager (Onsager 1949) (image issue de (Azzam 2012))

Le cas des NCC dans l’eau est plus spécifique. Puisque du fait de la polydispersité et de la chiralité des NCC, cela engendre une légère désorientation entre les NCC, conduisant à une torsion en hélice du nématique le long d’un axe perpendiculaire (m) au directeur (n) (**Figure 1.9A**). Cette phase est appelée chiral nématique ou cholestérique. Cette structure possède des propriétés de biréfringence qui peuvent être caractérisées par son pas P (ou « pitch ») qui représente la distance entre deux plans après une rotation de 360° (**Figure 1.9B**). Les valeurs de pas peuvent varier de quelques dixièmes à quelques dizaines de microns suivant les conditions expérimentales.

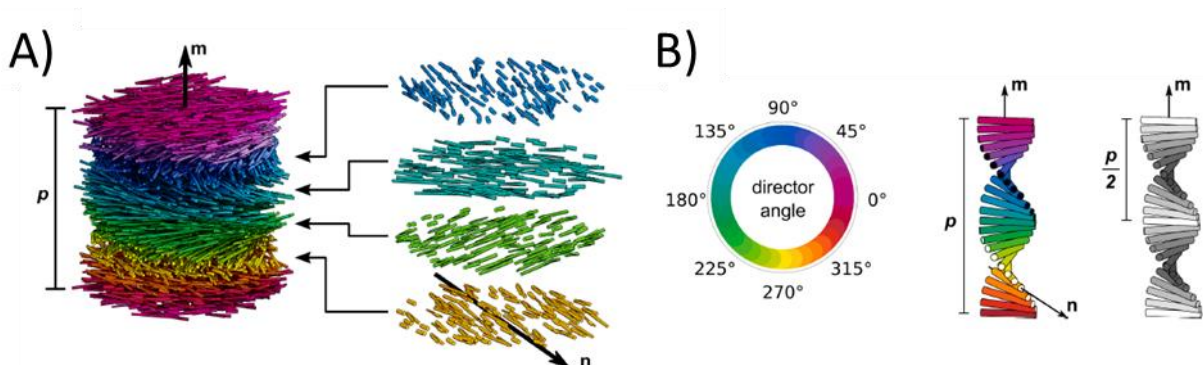


Figure 1.9 : A) Représentation d’une structure chiral nématique de plusieurs couches de NCC. Les couches de NCC ont un ordre local de type nématique avec une direction n qui tourne à gauche autour de l’axe hélicoïdale m . Le pas du cholestérique (P) est une rotation à 360° de n . B) Représentation simplifiée d’une structure cholestérique. Image issue de (Frka-Petescic et al. 2023)

Les premiers à avoir observé le caractère biréfringent d'une suspension de nanocristaux de cellulose, résultant une phase anisotrope au repos, sont Marchessault et al. en 1959 (Marchessault, Morehead, et Walter 1959). C'est seulement 30 ans plus tard que Revol et al. (Revol et al. 1992) montrent qu'à partir d'une certaine concentration critique, les NCC forment spontanément une phase biphasique composée d'une phase supérieure isotrope et d'une phase inférieure anisotrope et biréfringente (**Figure 1.10**). Cette phase anisotrope est composée de structures cholestériques.

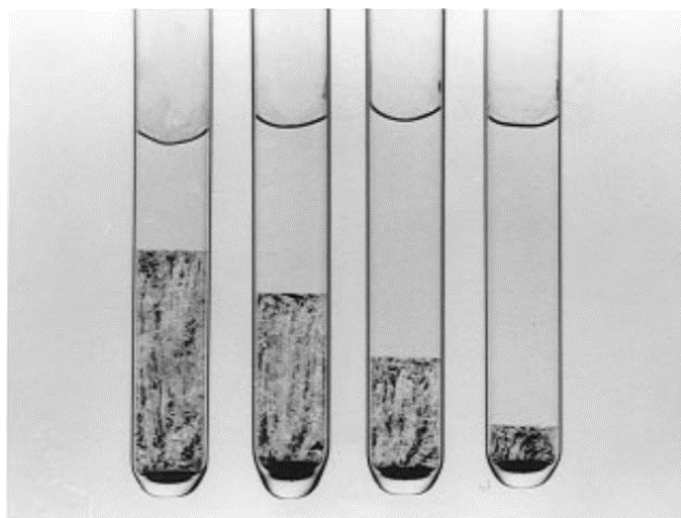


Figure 1.10 : Séparation de phase d'une suspension de NCC dans de l'eau ultrapure à différentes concentrations (8.78, 7.75, 6.85 et 5.78 wt% respectivement de gauche à droite). Image issue de (X.-M. Dong et al. 1996)

Depuis, plusieurs équipes de recherches ont travaillé sur l'influence que pouvaient avoir différents paramètres sur l'apparition de cette phase anisotrope (concentrations critiques), ainsi que la structure des phases cholestériques (pas). Il a donc été montré qu'il était possible d'influencer l'auto-organisation des NCC, en contrôlant les caractéristiques intrinsèques des particules, c'est à dire la morphologie et la chimie de surface grâce au contrôle des différents paramètres d'extraction des NCC de la biomasse : notamment la température et la durée de l'hydrolyse (Elazzouzi-Hafraoui et al. 2008; L. Chen et al. 2015; Beck-Candanedo, Roman, et Gray 2005; X.-M. Dong, Revol, et Gray 1998; S. Dong, Bortner, et Roman 2016; Bouchard et al. 2016; Kargarzadeh et al. 2017), la concentration en acide (L. Chen et al. 2015; S. Dong, Bortner, et Roman 2016; Hamad et Hu 2010; Wijaya et al. 2019) et enfin le rapport acide/cellulose (Abitbol et al. 2018; Beck-Candanedo, Roman, et Gray 2005; Shafeiei-Sabet, Hamad, et Hatzikiriakos 2013). La morphologie et la chimie de surface des NCC peuvent aussi être modifiées après la phase d'extraction, et donc peuvent influencer l'auto-assemblage des NCC. Il est alors possible de réaliser des opérations de

désulfatation (Beck et Bouchard 2014; X.-M. Dong et Gray 1997; Jiang, Esker, et Roman 2010; Vanderfleet et al. 2021; N. Wang, Ding, et Cheng 2007), sulfatation (A. Johns et al. 2022; Araki et al. 1999; 2000; Beck et Bouchard 2014; X.-M. Dong et Gray 1997; Vanderfleet et al. 2019; H. Wang et al. 2021), d'oxydation et de cationisation de surface (Araki, Wada, et Kuga 2001; Habibi, Chanzy, et Vignon 2006), mais également du greffage ou de l'adsorption de polymères à la surface (Araki, Wada, et Kuga 2001; Azzam et al. 2010; Azzam, Heux, et Jean 2016; Z. Dong et al. 2020; Voisin et al. 2023; Yi et al. 2009) et enfin de fractionnement par sonication (Beck, Bouchard, et Berry 2011; Gicquel et al. 2019; Parton et al. 2022) ou centrifugation (W. Bai, Holbery, et Li 2009; Honorato-Rios et al. 2018).

Enfin un autre axe d'étude pouvant permettre de modifier les propriétés de cristal liquide des NCC est la formulation des suspensions. Les interactions entre les NCC sont modifiées en contrôlant la force ionique avec l'ajout de sel (Araki et Kuga 2001; Bukharina et al. 2022; X.-M. Dong et al. 1996; Hirai et al. 2009) ou en changeant le pH (X.-M. Dong et al. 1996; Xu, Atrens, et Stokes 2017). Il est également possible de changer le solvant (Beck-Candanedo, Viet, et Gray 2006; Bruckner et al. 2016; Edgar et Gray 2002) ou bien d'ajouter des polymères neutres (Gu et al. 2016; M. Lin et al. 2021; Yao et al. 2017) ou anioniques (Bardet, Belgacem, et Bras 2015; Beck-Candanedo, Viet, et Gray 2006; Edgar et Gray 2002).

Pour étudier l'influence de tous ces paramètres sur les propriétés d'organisation structurale des suspensions de NCC, des techniques de caractérisations pertinentes sont nécessaires. Du fait de leurs organisations en phases anisotropes (nématique ou cholestérique) les suspensions peuvent montrer des propriétés de biréfringence qui peuvent être mises en évidence par des observations en microscopie optique entre polariseurs croisés. Il est alors possible d'observer une alternance de franges d'illumination et d'extinction lorsque l'échantillon est observé perpendiculairement à l'axe des structures cholestériques et ainsi mettre en évidence le changement régulier d'orientation au sein du cristal liquide (**Figure 1.11**). Ces images peuvent s'apparenter à une empreinte digitale, c'est pourquoi on retrouve souvent dans la littérature le terme « fingerprint ». Ainsi, la distance entre 2 bandes identiques (illuminées ou sombre) est caractéristique du demi-pas $P/2$ de la structure cholestérique.

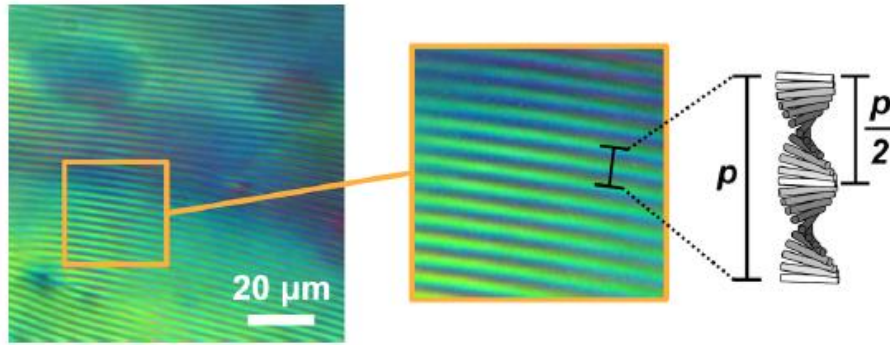


Figure 1.11 : Phase anisotrope d'une suspension de NCC à 10.2 wt% observée en microscopie optique. Image issue de (Frka-Petesic et al. 2023)

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) peut également être utilisée pour observer les structures cholestériques. Le premier à avoir observé des structures cholestériques sur des matériaux biologiques en MEB est Y. Bouligand (Bouligand 1972). Il a montré qu'une coupe transversale (par rapport à l'axe cholestérique) laisse apparaître une texture périodique avec la présence « d'arches de Bouligand » (**Figure 1.12**) caractéristiques d'une organisation cholestérique. Cette périodicité permet donc de remonter à la distance caractéristique du demi-pas donc du pas de la structure cholestérique (**Figure 1.12**).

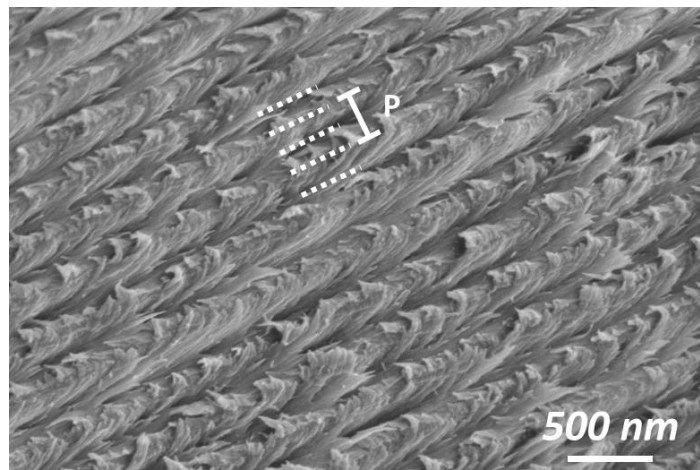


Figure 1.12 : Coupe d'une section d'un film de NCC observé en MEB

L'une des premières équipes à avoir observé sous MEB la structure cholestérique des NCC est Majoinen et al. (Majoinen et al. 2012). Ils ont notamment montré que la mesure du pas n'est pas si évidente, puisqu'elle dépend également de l'angle de coupe. Pour une coupe exactement dans l'axe directeur de la structure cholestérique la mesure du pas est directe (**Figure 1.13A**), alors que si la coupe est faite avec un certain angle alors

il faut prendre l'angle de coupe en compte avec le demi-pas qui vaut alors $P/(2 \cos \theta)$ (Figure 1.13B).

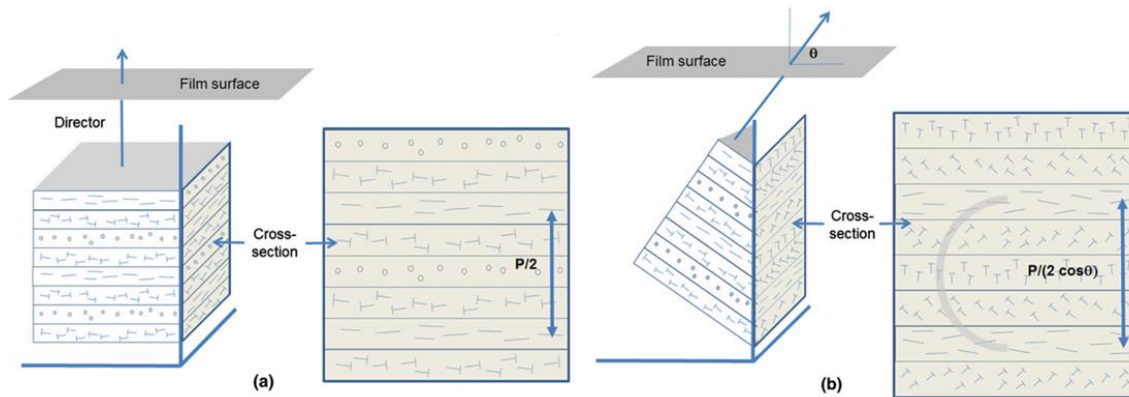


Figure 1.13 : Schéma (a) d'une coupe perpendiculaire et (b) d'une coupe avec un angle d'un film de cellulose. Image issue de (Majoinen et al. 2012)

Cependant, l'angle de coupe est difficilement accessible, c'est pour cela que les valeurs de pas sur les images MEB ne donnent pas des valeurs avec une grande précision. Cependant la texture des arches de Bouligand peut donner une indication sur l'angle d'observation comme le montre la Figure 1.14.

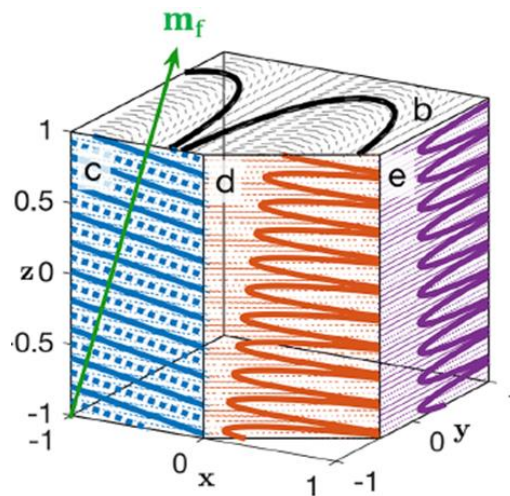


Figure 1.14 : Schéma d'une coupe d'une structure cholestérique avec différents angles de coupe. Image issue de (Frka-Petesic et al. 2019)

Enfin, la diffusion de lumière aux petits angles (SALS) ou la diffraction laser (notifiées comme tel aussi dans certains articles), peut être utile pour caractériser les suspensions cholestériques de nanocristaux de cellulose. Elle permet de déterminer à la fois les valeurs du pas P et l'orientation de l'axial hélicoïdal dans le plan perpendiculaire à la direction d'illumination (Figure 1.15). Ces grandeurs caractéristiques sont obtenues sur des spectres de diffusion ou diffraction, mesurés à l'aide de la propagation d'une

lumière dans le visible générée par un laser de longueur d'onde λ typiquement de l'ordre de 632.8 nm. Ainsi, l'échelle de longueur accessible est de l'ordre de $2\pi/\lambda$ soit de l'ordre du micromètre, correspondant au bon ordre de grandeur pour les pas mesurés pour les NCC. Ainsi, la figure de diffusion/diffraction permet d'accéder à l'orientation des domaines cholestériques, si la figure forme un anneau, cela signifie que les domaines sont orientés aléatoirement dans le volume. A l'inverse si le signal est orienté dans une certaine direction avec un maximum d'intensité positionné dans une certaine direction, alors cela signifie que l'axe hélicoïdale est orienté dans cette même direction. De plus, l'angle de diffusion correspondant à la position de l'anneau ou de ce maximum sur la figure de diffusion/diffraction permet de déterminer le pas (**Figure 1.15**). Plusieurs études ont notamment pu être réalisées sur des suspensions de NCC sous champs magnétiques (Cao et al. 2020; Frka-Petesic et al. 2017) ou sous écoulement (Pignon et al. 2021). Cette technique présente l'avantage de fournir des mesures robustes du pas moyenné sur la zone d'observation du faisceau et des informations supplémentaires sur l'angle d'orientation des domaines cholestériques par rapport à un axe de référence.

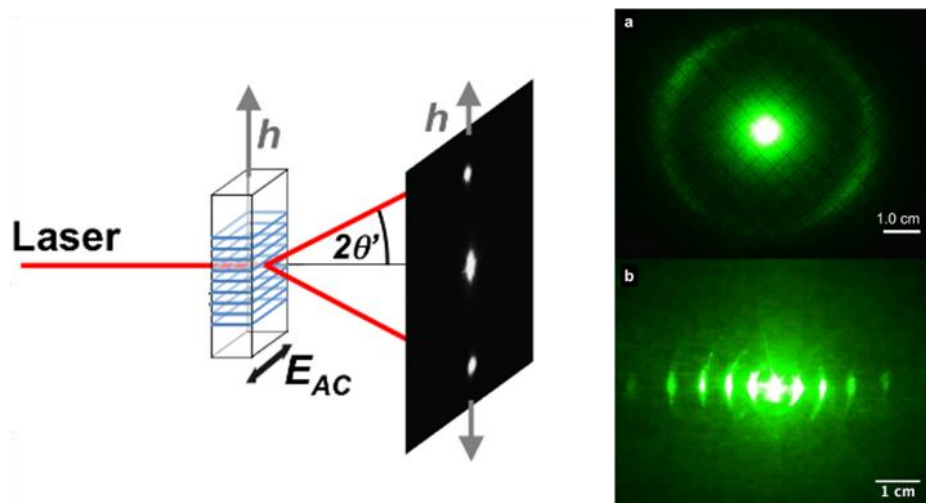


Figure 1.15 : Schéma d'un montage de diffraction laser sur des structures cholestériques. Images de pics de diffraction correspondants. Images issues de (Frka-Petesic et al. 2017)

Schütz and al. ont combiné deux méthodes de caractérisations à deux échelles différentes, nanométrique et micrométrique (Schütz et al. 2015). Ils ont tout d'abord utilisé la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) afin de déterminer la distance interparticulaire moyenne entre nanocristaux de cellulose pour des suspensions à différentes concentrations. Puis ils ont mesuré par diffraction laser le pas des mêmes suspensions de NCC. La corrélation entre ces deux mesures a permis de remonter à l'angle de torsion entre les différentes couches de NCC dans les structures cholestériques

formées (par le rapport du pas et de la distance interparticulaire). Ils ont mis en évidence une augmentation de l'angle de torsion passant de 1° à 4° pour des fractions volumiques respectives de 2.5 et 6.5 vol% (**Figure 1.16**). Ils expliquent ce phénomène par l'augmentation des répulsion électrostatiques lorsque la distance interparticulaire diminue, ce qui favorise un désalignement par rapport à l'arrangement parallèle et donc augmente l'angle de torsion. Ainsi, il est important de noter qu'une réduction du pas de l'hélice n'est pas forcément liée à un rapprochement des particules mais peut aussi provenir de l'angle de torsion entre les NCC.

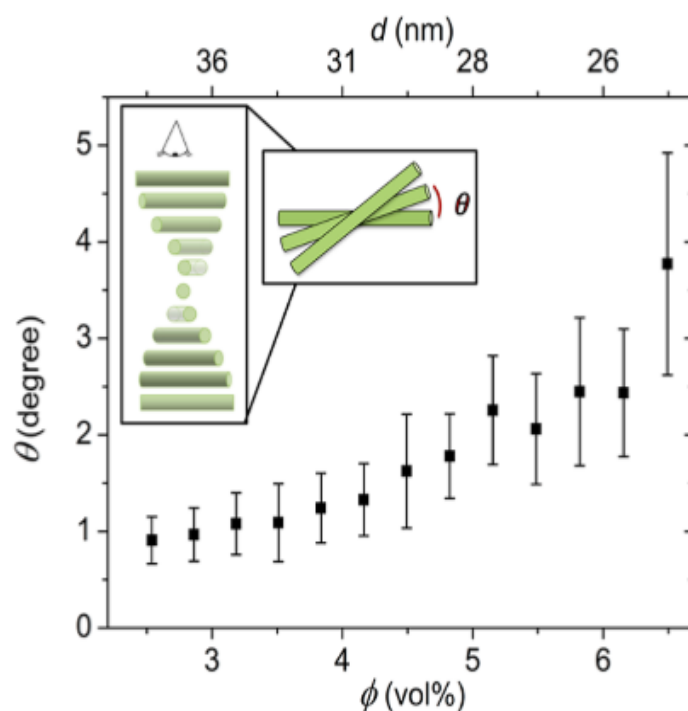


Figure 1.16 : Estimation de l'angle de torsion entre les différentes couches de NCC dans les structures cholestériques à différentes concentrations. Image issue de (Schütz et al. 2015)

4 Différentes techniques d'orientation des NCC

Les nanocristaux de cellulose présentent un potentiel intéressant dans un grand nombre d'applications dans le but de développer des nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement (biosourcés et biodégradables). Ils peuvent être utilisés en tant que stabilisant pour des émulsions (Capron et Cathala 2013; Cherhal, Cousin, et Capron 2016). Leur capacité à s'auto-assembler en structure chirale nématique leur donne également un grand intérêt pour des applications dans le domaine de la photonique (Frka-Petesic et al. 2023). Cependant, dû à leur grande rigidité, ils sont plus généralement utilisés en tant que renfort mécanique dans divers matériaux tels que des hydrogels (Silva

et al. 2018), aérogels (Yang et Cranston 2014), nanocomposites et films (Xie et al. 2018) (S. S. Nair et al. 2014; Mu et al. 2019). Ils sont notamment intéressants comme renfort mécanique dans les films fins du fait de leur taille nanométrique qui permet de garder les propriétés de transparence. Enfin, du fait de leur grand facteur de forme il est intéressant de les orienter pour améliorer leurs propriétés de renfort.

Une des propriétés intéressantes des nanocristaux de cellulose pour les applications industrielles est d'utiliser leurs capacités spécifiques d'organisation et d'orientation sous une sollicitation extérieure pour développer de nouvelles propriétés fonctionnelles des matériaux. Pour maîtriser les organisations et les orientations des NCC, il existe de nombreuses méthodes qui seront présentées successivement dans cette partie.

4.1 Orientation sous champs électriques et magnétiques

Ces deux méthodes sont intéressantes car ce sont des méthodes non invasives.

4.1.1 Champs électriques

Pour orienter des NCC dans un film, des études se sont portées sur l'application de champs électriques alternatifs externes. Les NCC qui possèdent un moment dipolaire électrique permanent (Frka-Petesic, Jean, et Heux 2014), soumis à des champs électriques alternatifs externes, s'alignent parallèlement à la direction du champ électrique (Bordel, Putaux, et Heux 2006; N. Peng et al. 2020). S. Kalidindi et al. (Kalidindi, Ounaies, et Kaddami 2010) ont étudié l'orientation des NCC dans une huile de silicone sous un champ électrique, et ils ont montré que dans un premier temps les NCC s'orientent dans la direction du champ puis ils forment des chaînes, ce qui induit une augmentation de la constante diélectrique du milieu. A. Kadimi et al. ont quant à eux étudié le même système avec des NFC et ont observé le même phénomène (Kadimi et al. 2014). Également, B. Frka-Petesic et al., ont démontré qu'ils étaient capables de contrôler l'auto-assemblage de NCC dans un solvant apolaire (Frka-Petesic et al. 2017). Ils ont montré qu'ils arrivent à contrôler l'orientation des phases cholestériques avec un champ électrique faible, le contrôle de l'iridescence par le contrôle du pas à un champ électrique moyen, et la formation d'une phase purement nématique à champ électrique plus élevé (**Figure 1.17**).

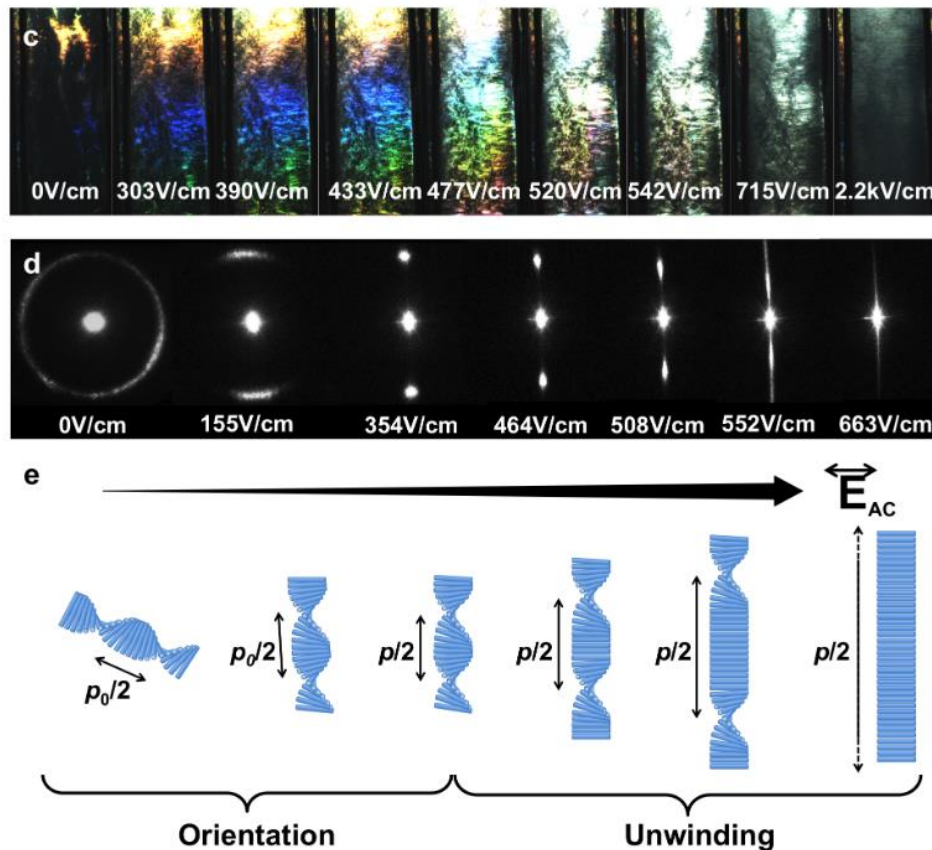


Figure 1.17 : (c) Évolution de l'iridescence d'un échantillon cholestérique polydomaine lors de la première application du champ électrique (valeurs en rms), montrant une augmentation de l'intensité lumineuse, puis un décalage vers le rouge et enfin une disparition de la couleur. (d) Évolution du motif de diffraction laser avec l'augmentation du champ électrique, montrant l'orientation cholestérique, puis l'augmentation du pas et enfin le déroulement complet du cholestérique. (e) Schéma de l'orientation cholestérique séquentielle et du déroulement lors de l'augmentation du champ électrique. Image issue de (Frka-Petesic et al. 2017)

4.1.2 Champs magnétiques

Des études ont porté sur l'application d'un champ magnétique externe pour orienter des NCC dans des matériaux. L'orientation des NCC perpendiculairement au champ magnétique a été montré pour la première fois en 2006 par Revol et al (Revol et al. 1994). Lorsque les NCC sont placés dans un champ magnétique externe, les NCC s'orientent perpendiculairement au champ du fait de leur anisotropie diamagnétique négative (Frka-Petesic et al. 2015; N. Peng et al. 2020). Par exemple M. Mashkour et al. ont fabriqué des films de NCC/PVA en orientant les NCC en appliquant un champ magnétique combiné à de l'évaporation (**Figure 1.18**) (Mashkour et al. 2014). De même I. Kvien et K. Oksman (Kvien et Oksman 2007) ont réussi à orienter des NCC en suspension dans du PVA, en venant évaporer la solution placée à l'isocentre d'un aimant de résonance magnétique horizontal-bore.

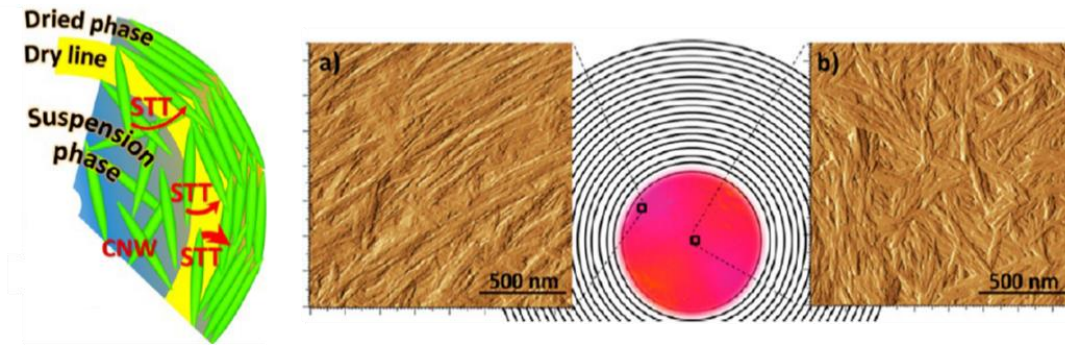


Figure 1.18 : Principe de fabrication des films de NCC/PVA par application d'un champ magnétique. Images issues de (Mashkour et al. 2014).

Plus récemment, Y. Cao et al. (Cao et al. 2020) ont fabriqué des réseaux de diffraction à partir de cristaux liquides de nanocristaux de cellulose, orientés par champs magnétiques et figés dans un hydrogel. Pour obtenir une orientation de leurs structures cholestériques, ils ont utilisé la force de gravité combinée à des champs magnétiques intenses dans un moule rectangulaire mince (Figure 1.19A). Ils ont ainsi obtenu un hydrogel avec une structure très orientée comme présenté sur la Figure 1.19B, et de bonnes propriétés de diffraction avec l'obtention du sixième ordre de diffraction (Figure 1.19C).

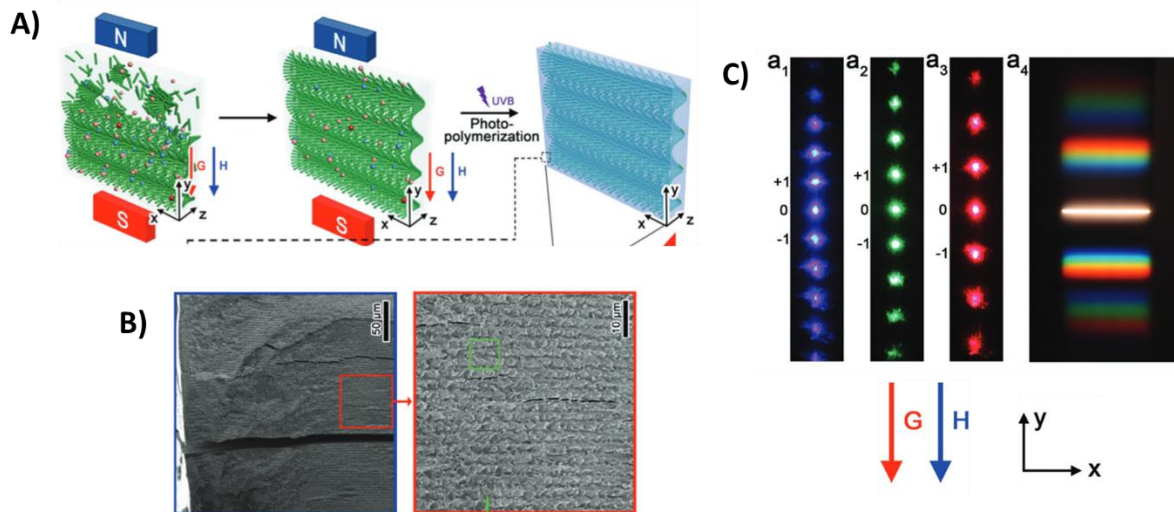


Figure 1.19 : A) processus de fabrication du réseau de diffraction sous champ magnétique et photopolymérisation UV. B) Images MEB de la structure du réseau de diffraction. C) Photographies du motif de diffraction en transmission de la lumière laser monochromatique incidente bleue (a1, 450 nm), verte (a2, 523 nm), rouge (a3, 650 nm), lumière blanche traversant une fente rectangulaire (a4). Images issues de (Cao et al. 2020)

4.2 Orientation par centrifugation (spin coating)

Le spin coating est une méthode permettant de former des films minces. Plusieurs études ont pu montrer que les forces centrifuges misent en jeu lors de ce procédé permettaient d'orienter des nanocelluloses. Par exemple, c'est le cas de R. Merindol et al. qui ont orienté dans des films une suspension de NFC dans du PVA par un système de centrifugation qui tourne à 8000 et 10 000 rpm (Merindol et al. 2020). Ils ont pu montrer que le degré d'orientation dépend fortement de la distance du centre du « spin coater » et que l'orientation maximale se trouvait aux extrémités et aux hautes vitesses (**Figure 1.20**). De même E. D. Cranston et D. G. Gray (Cranston et Gray 2006; 2008), ont montré avec des films de NCC/PAH, qu'au centre de l'axe de rotation il y avait une isotropie totale alors qu'aux bords l'anisotropie est très élevée. Ils ont ainsi pu observer un changement de biréfringence entre le centre et l'extrémité du film formé. Dans les deux cas l'orientation est radiale.

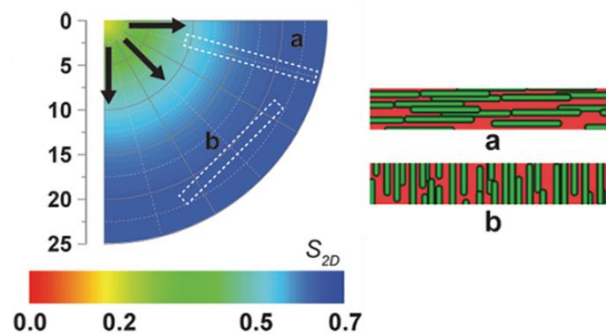


Figure 1.20 : Schéma de l'orientation des nanocelluloses durant le spin coating (issue de (Merindol et al. 2020))

4.3 Orientation par congélation unidirectionnelle puis lyophilisation (Freeze casting/Ice templating)

Le freeze-casting est un procédé d'élaboration permettant d'obtenir des matériaux à porosité contrôlée, via la congélation d'une solution aqueuse de particules/polymères en suspension, suivi par la sublimation du solvant (Deville 2010; Wegst et al. 2010). En contrôlant la direction de congélation, donc l'orientation des cristaux de glace, plusieurs structures peuvent être obtenues telles que lamellaire, nid d'abeille, cellulaire... (Mandin et al. 2021). Ainsi P. Munier et al., ont pu montrer qu'il est possible d'orienter les NCC dans les parois des matériaux poreux grâce à cette technique (Munier et al. 2016) (**Figure 1.21A**). De plus, malgré les cycles de congélation/décongélation, les NCC restent orientés, après avoir été orientés par une première congélation unidirectionnelle, (**Figure 1.21B**).

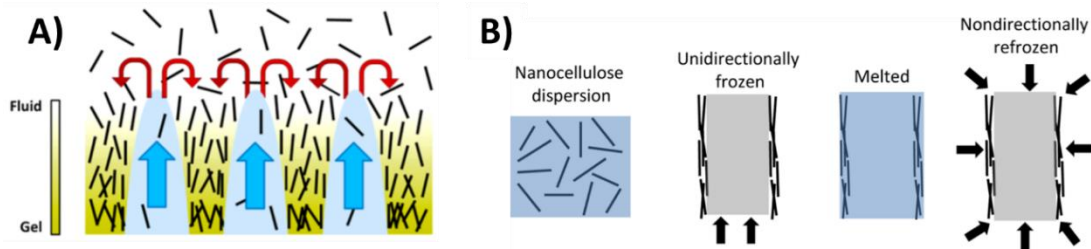


Figure 1.21 : (A) Schéma de l'orientation des NCC par congélation unidirectionnelle (B) Schéma du maintien de l'orientation des NCC durant les cycles de congélation/décongélation (issue de (Munier et al. 2016))

4.4 Orientation par écoulement (forces de cisaillement)

L'orientation de nano-objets par un écoulement, induit par des forces de cisaillement, est une méthode assez facile à mettre en place, puisqu'elle est déjà disponible dans beaucoup de procédés de mise en œuvre des matériaux, comme c'est le cas pour l'électrospinning, le filage par microfluidique, l'étalement, l'extrusion, l'impression 3D par extrusion ... (N. Peng et al. 2020).

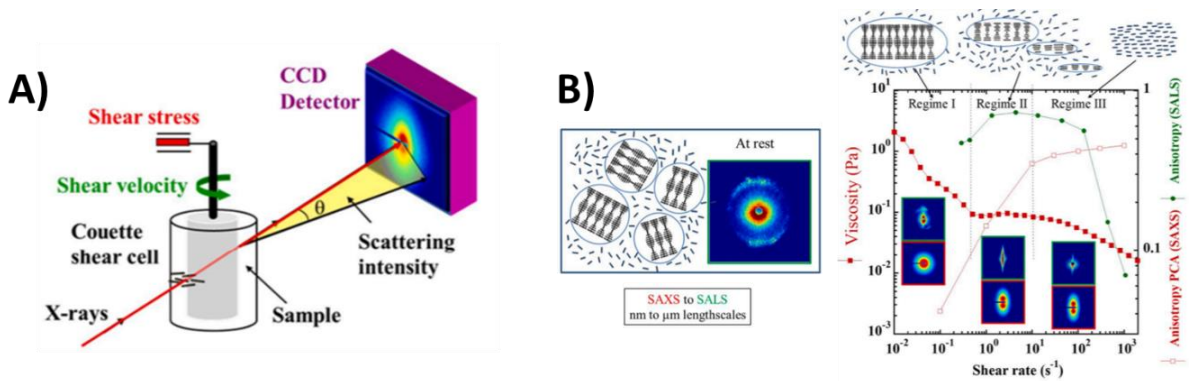


Figure 1.22 : (A) Schéma du système de caractérisation (B) Explications de la courbe de viscosité d'une suspension de NCC (issu de (Pignon et al. 2021))

Dans un premier temps, l'orientation des NCC induit par le cisaillement a été étudiée en rhéologie. Les premiers à avoir mis en évidence l'orientation des NCC lors de l'écoulement sont W.J. Orts et al. (Orts et al. 1998). Ils ont combiné les mesures rhéologiques avec des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) d'une suspension de NCC. Ils ont ainsi montré qu'à faible cisaillement les NCC sont sous forme chirale nématique qui s'orientent dans la direction de cisaillement, puis à fort cisaillement les NCC forment une structure nématique en s'orientant dans la direction de l'écoulement. De même, F. Pignon et al. ont plus récemment étudié par rhéologie combinée à du SAXS et SALS (Figure 1.22A) les mécanismes de rupture et de restructuration des suspensions de NCC sous cisaillement et lors de la relaxation (Pignon et al. 2021).

L'association de la rhéologie avec le SAXS et le SALS a permis de comprendre les phénomènes mis en jeu à l'échelle micrométrique et nanométrique de la courbe de viscosité classique des NCC en suspension dans de l'eau qui se déroule en 3 régimes (**Figure 1.22B**). Dans le régime I, aux faibles cisaillements, les grands domaines de cristaux liquides sont progressivement fragmentés en tactoïdes de taille micrométrique, avec leur axe cholestérique aligné perpendiculairement à la direction de l'écoulement. Ensuite dans le régime II qui correspond au plateau de viscosité, il y a une nouvelle fragmentation de ces tactoïdes qui s'orientent dans la direction de l'écoulement et qui sont progressivement fragmentés vers des tailles submicrométriques. Enfin, dans le régime III, c'est-à-dire aux taux de cisaillement élevés, les NCC s'individualisent et s'orientent dans la direction d'écoulement.

Ainsi, plusieurs études se sont portées sur la fabrication de matériaux à partir de NCC orientés par cisaillement. Par exemple, plusieurs études se sont intéressées à l'étalement de suspensions de NCC. L'étalement de la suspension induit des forces de cisaillement qui orientent les NCC dans la direction d'étalement. Ainsi une structure anisotrope est obtenue (**Figure 1.23A**) (Reising, Moon, et Youngblood 2012). M. Nuruddin et al., ont utilisé cette technique pour former des films de NCC/PVA ayant des propriétés barrières à l'O₂ et au CO₂ comparables aux films de polymères classiques (PP et PEHD) (Nuruddin et al. 2021). Cependant, l'effet barrière à l'humidité est quant à lui diminué avec l'ajout du PVA qui est un polymère hydrosoluble. Une autre étude (Droguet et al. 2022) a utilisé le procédé d'étalement combiné à du séchage (appelé dans l'étude « slot-die roll-to-roll process » (**Figure 1.23B**)), pour fabriquer des films avec des propriétés photoniques qu'ils ont ensuite broyés pour faire des paillettes de différentes couleurs (**Figure 1.23C**). Suivant les conditions d'étalement, ils ont pu obtenir des films de différentes couleurs et avec une plus ou moins une bonne homogénéité.

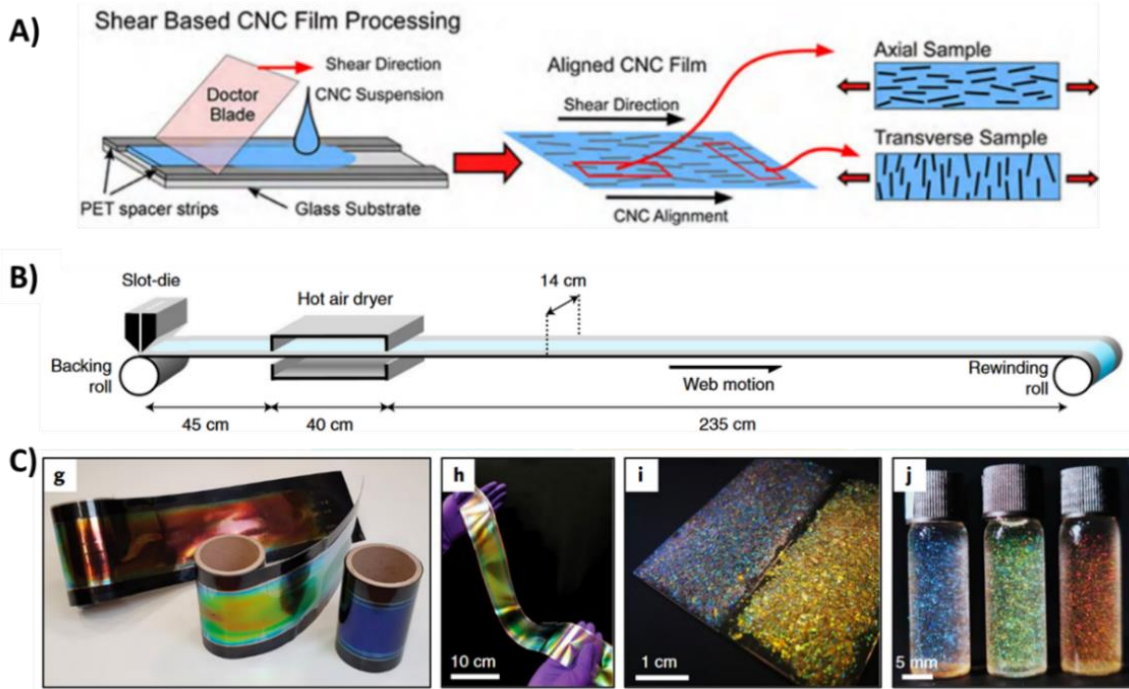


Figure 1.23 : A) Schéma du système d'étalement de la suspension de NCC pour obtenir un alignement des NCC, issue de (Reising, Moon, et Youngblood 2012) B) Schéma du procédé « slot-die roll-to-roll » issue de (Droguet et al. 2022). C) Films et paillettes obtenus par ce procédés, issue de (Droguet et al. 2022).

A. Gevorkian et al. ont quant à eux fabriqué des films à changement de forme dans l'eau à base de NCC/GelMa (Gélatine Méthacrylate) en jouant sur l'orientation des NCC (Gevorkian et al. 2021). Ils ont fabriqué un système microfluidique avec plusieurs microcanaux permettant d'orienter les NCC dans la direction d'écoulement. Etant donné que les forces de cisaillement sont plus fortes au bord des parois qu'au centre du canal, plusieurs orientations sont obtenues (**Figure 1.24A**). Le fait que ces couches avec différentes orientations soient connectées dans un même matériau crée des contraintes internes qui en présence d'humidité vont faire courber le matériau (**Figure 1.24B**). Ce type de matériaux est appelé matériaux hygromorphes.

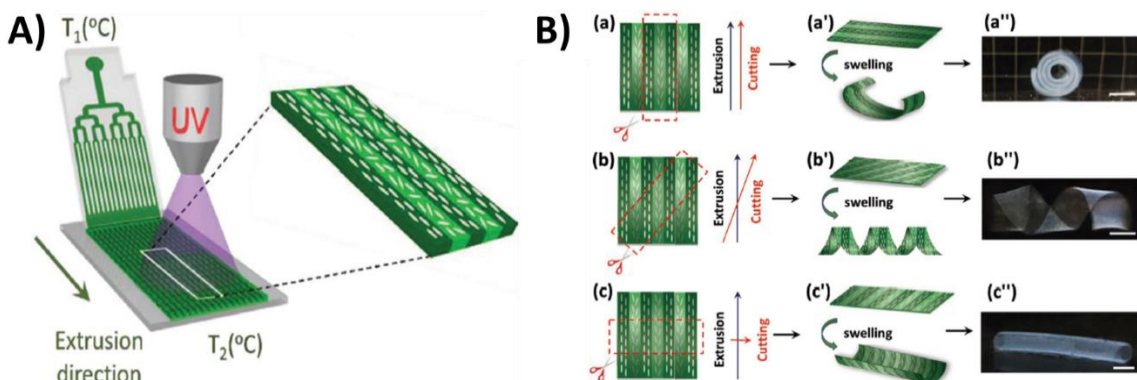


Figure 1.24 : (A) Schéma su système microfluidique de formation des films (B) Changement de forme des films dans l'eau (issue de (Gevorkian et al. 2021))

Ce phénomène d'orientation est également visible en impression 3D par extrusion. Par exemple M. K. Hausmann et al. ont étudié l'orientation des NCC pendant l'impression et ils ont pu montrer qu'en raison de la friction de la paroi de la buse, la contrainte de cisaillement était maximale à la paroi et diminuait linéairement vers le centre de la buse (**Figure 1.25**) (Hausmann et al. 2018).

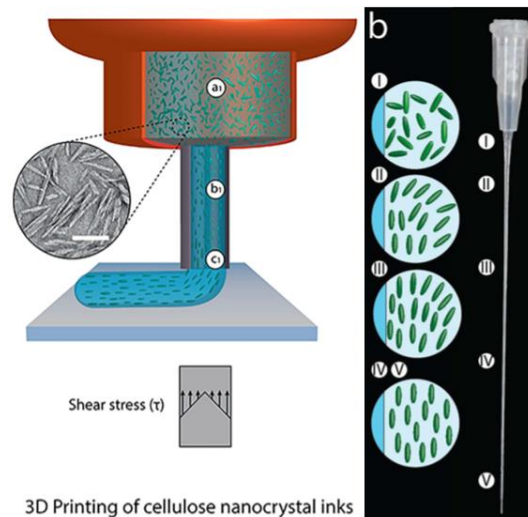


Figure 1.25 : Orientation des NCC lors de l'impression 3D (issue de (Hausmann et al. 2018))

Une autre technique permettant d'orienter par écoulement une suspension de nanoparticules et plus particulièrement de nanocristaux de cellulose est la filtration, et plus précisément l'ultrafiltration frontale ou tangentielle. Etant donné que c'est ce procédé qui est utilisé pour structurer les nanocomposites cellulosiques développés dans cette thèse, une description détaillée de ce procédé est présentée dans les prochains paragraphes, avec des informations sur les écoulements qu'il génère et les forces qu'il fait intervenir ainsi que sur les phénomènes de polarisation de concentration qui seront utilisés pour développer nos composites cellulosiques.

5 Le procédé d'ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration est un procédé de séparation utilisé pour purifier les liquides en retenant les particules ou les solutés de taille relativement grande, telles que les colloïdes, les particules en suspension et les macromolécules, tout en laissant passer le solvant et les molécules dissoutes.

Les membranes d'ultrafiltration ont une gamme de tailles de pores typiquement comprise entre 1 et 100 nanomètres. Cependant, la taille des pores peut varier en fonction

des besoins spécifiques de l'application. Par exemple, les membranes utilisées pour l'élimination des virus peuvent avoir des pores beaucoup plus petits que celles utilisées pour éliminer les particules colloïdales.

Les pressions transmembranaires utilisées dans les processus d'ultrafiltration varient également en fonction des spécifications de l'application et des caractéristiques de la membrane. Elles se situent généralement dans la plage de 1 à 5 bars. Ces valeurs peuvent varier selon le type de système et les exigences de purification.

Concernant les principales applications de l'ultrafiltration, elles incluent :

- Traitement de l'eau : L'ultrafiltration est largement utilisée pour purifier l'eau en éliminant les particules en suspension, les bactéries, les virus, les matières organiques et autres contaminants. Elle est utilisée dans le traitement des eaux potables, des eaux usées industrielles et municipales, ainsi que dans la production d'eau pour l'industrie pharmaceutique et alimentaire.
- Industrie alimentaire et des boissons : L'ultrafiltration est utilisée pour la clarification, la concentration et la purification des produits alimentaires et des boissons. Elle peut être utilisée pour éliminer les particules indésirables, les bactéries, les levures et les protéines du lait, du jus de fruits, du vin, de la bière, etc.
- Industrie pharmaceutique : Dans l'industrie pharmaceutique, l'ultrafiltration permet la purification des produits biologiques tels que les médicaments protéiques, les vaccins et les produits sanguins. Elle permet d'éliminer les impuretés et de concentrer les substances actives.
- Séparation des protéines : L'ultrafiltration est largement mis en oeuvre dans les laboratoires et les industries pour la séparation et la purification des protéines à des fins de recherche et de production.
- Traitement des effluents industriels : Elle est utilisée pour le traitement des effluents industriels afin de séparer et de concentrer les contaminants avant leur élimination ou leur réutilisation.

5.1 Applications du procédé de filtration à des suspensions de NCC, résumé des connaissances acquises dans la littérature.

La filtration membranaire de suspensions de nanocristaux de cellulose a été étudiée par différents auteurs dans le passé. Un résumé des principales avancées connues à ce jour est proposé dans le paragraphe qui suit. Un premier axe de recherche a été l'utilisation de la filtration frontale de type Büchner pour fabriquer des films avec des propriétés photoniques (**Figure 1.26A**). Cette technique a été nommée dans la littérature « vacuum-assisted self-assembly » (VASA). Dans cette méthode, une suspension diluée de NCC est filtrée à travers une membrane avec des pores de l'ordre d'environ 100 nm pour former un "gâteau de filtration" de NCC (c'est-à-dire un gel humide) avec un ordre cholestérique, qui peut ensuite être séché pour obtenir un film phototonique (Frka-Petesic et al. 2023; Z. Wang et al. 2019). Une des équipes à avoir travaillé sur cette technique est celle de Chen et al (Q. Chen et al. 2014). Ils ont fabriqué à l'aide de cette technique des films fins à base de NCC de différentes couleurs, la couleur étant directement liée au pas des structures cholestériques obtenues par filtration. Ils ont montré qu'en faisant varier différents paramètres de filtration tels que la quantité de suspension initiale et la force d'aspiration, ils étaient capables d'obtenir des films de différentes couleurs (**Figure 1.26A**). Ces deux paramètres étant directement liés à la concentration en NCC il n'est pas étonnant qu'ils aient un impact sur le pas et donc la couleur finale des films.

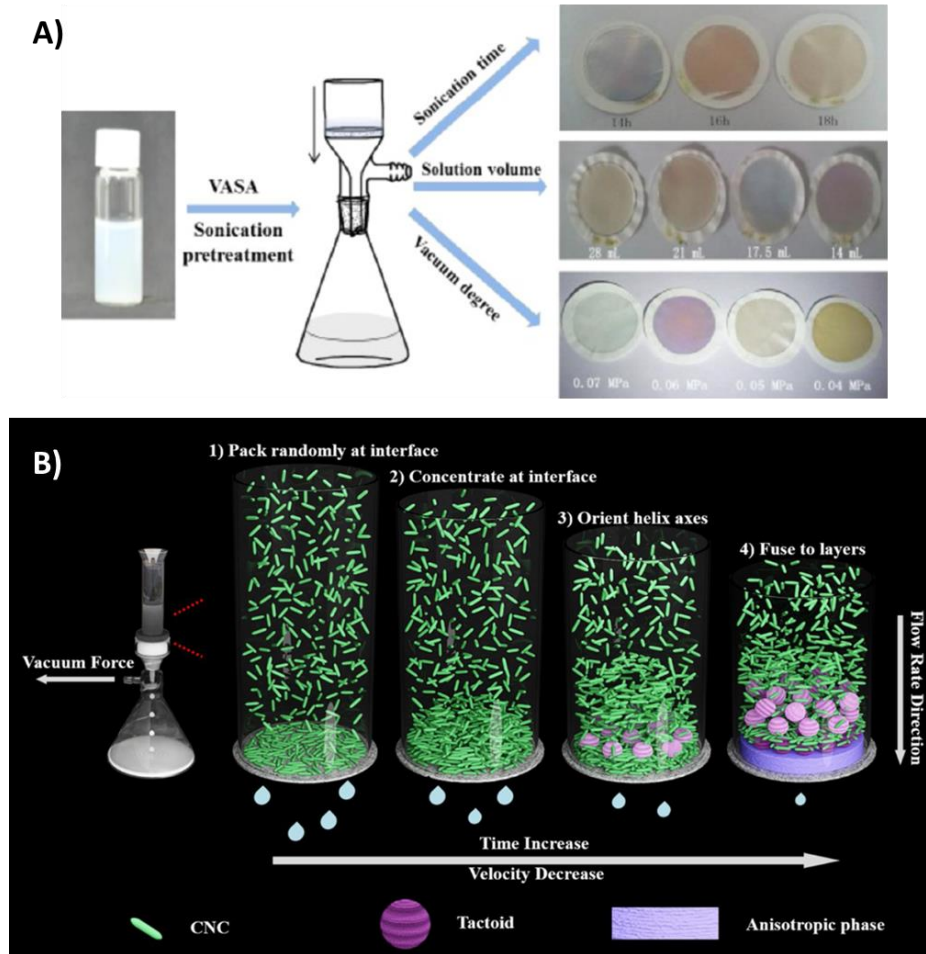


Figure 1.26 : A) Schéma de la technique VASA et l'obtention des films de différentes couleurs (Q. Chen et al. 2014). B) Schéma de la formation du film cholestérique par VASA (Z. Wang et al. 2020).

Une étude plus récente (Z. Wang et al. 2020) a cherché à comprendre le mécanisme conduisant à la formation d'un film hélicoïdal bien ordonné obtenu par cette méthode. Ils ont montré que la nucléation des structures cholestériques se faisait proche de la membrane, correspondant à la couche de polarisation de concentration. Dans cette étude ils ont photopolymérisé avec du polyacrylamide (PAAm) à différents temps de filtration afin d'obtenir l'évolution de la structure au cours du temps. Ils ont alors montré que la nucléation des tactoïdes se forme toujours proche du filtre, et qu'avec l'augmentation du temps de filtration il y a la formation d'un gâteau de filtration composé d'une grande phase cholestérique uniforme (**Figure 1.26B**).

Une des limitations de cette méthode est que la filtration est faite par aspiration et qu'ainsi le haut de la suspension est soumis à de l'évaporation, ce qui augmente la concentration de la suspension plus rapidement et modifie les phénomènes mis en jeux lors de la

filtration. De plus, cette méthode de filtration ne permet de contrôler qu'une seule direction d'orientations des particules.

Pignon et ses collaborateurs sont quant à eux les premiers à avoir proposé un procédé d'ultrafiltration pour la concentration de NCC. Ils ont mis en place une approche multi-échelle du colmatage des membranes. Ils ont donc conçu une cellule de filtration parallélépipédique permettant d'observer par des méthodes innovantes locales d'observation, la structuration des particules aux abords de la membrane à différentes échelles (**Figure 1.27**). Ils ont pu observer les phénomènes de concentrations des colloïdes depuis l'échelle nanométrique par SAXS jusqu'à l'échelle microscopique grâce au SALS. Il se sont intéressé à différents types de suspensions: des nanoparticules d'argiles (Beidellite et Laponite) (Pignon et al. 2003; 2012; Jin, Hengl, Baup, Pignon, Gondrexon, Sztucki, et al. 2014; Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Dufresne, et al. 2019), des protéines de lait (micelle de caséine) (Pignon et al. 2004; Jin, Hengl, Baup, Pignon, Gondrexon, Magnin, et al. 2014) et des nanocristaux d'amidon et de cellulose (Jin et al. 2015; Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Gicquel, et al. 2019; Gicquel et al. 2019; Metilli et al. 2023; Pignon et al. 2024).

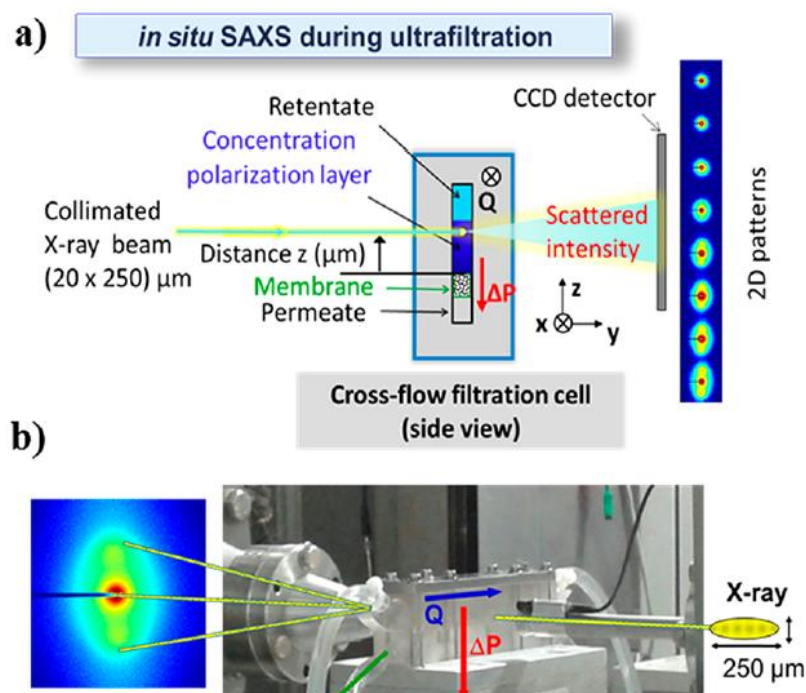


Figure 1.27 : a) Schéma de l'observation en SAXS de la couche de polarisation de concentration. b) image du montage (Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Gicquel, et al. 2019)

Ils ont ainsi pu mettre en évidence dans un premier temps avec une suspension de Laponite en filtration frontale l'arrangement anisotrope parallèlement à la membrane de

ces particules (Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Dufresne, et al. 2019). De plus, ils ont pu montrer qu'en imposant une filtration tangentielle, l'anisotropie était encore plus élevée avec une concentration plus dense du dépôt. Plus tard, ils ont pu montrer les mêmes phénomènes d'orientations et de concentration sur des suspensions de beidellite et de NCC (Semeraro et al. 2020). Dans cette étude, ils ont pu mettre en évidence par SAXS, l'obtention d'un gradient de concentration ainsi qu'un gradient d'orientation des NCC dans la couche de polarisation de concentration (**Figure 1.28A**). Ils ont également récupéré le dépôt concentré formé proche de la membrane pour le laisser sécher et observer la structure en MEB. Ils ont ainsi pu observer une structure très organisée et orientée sous forme de feuillets composés de particules orientées et réparties de manière homogène jusqu'à des distances de quelques centaines de micromètres, comme présenté sur la **Figure 1.28B**.

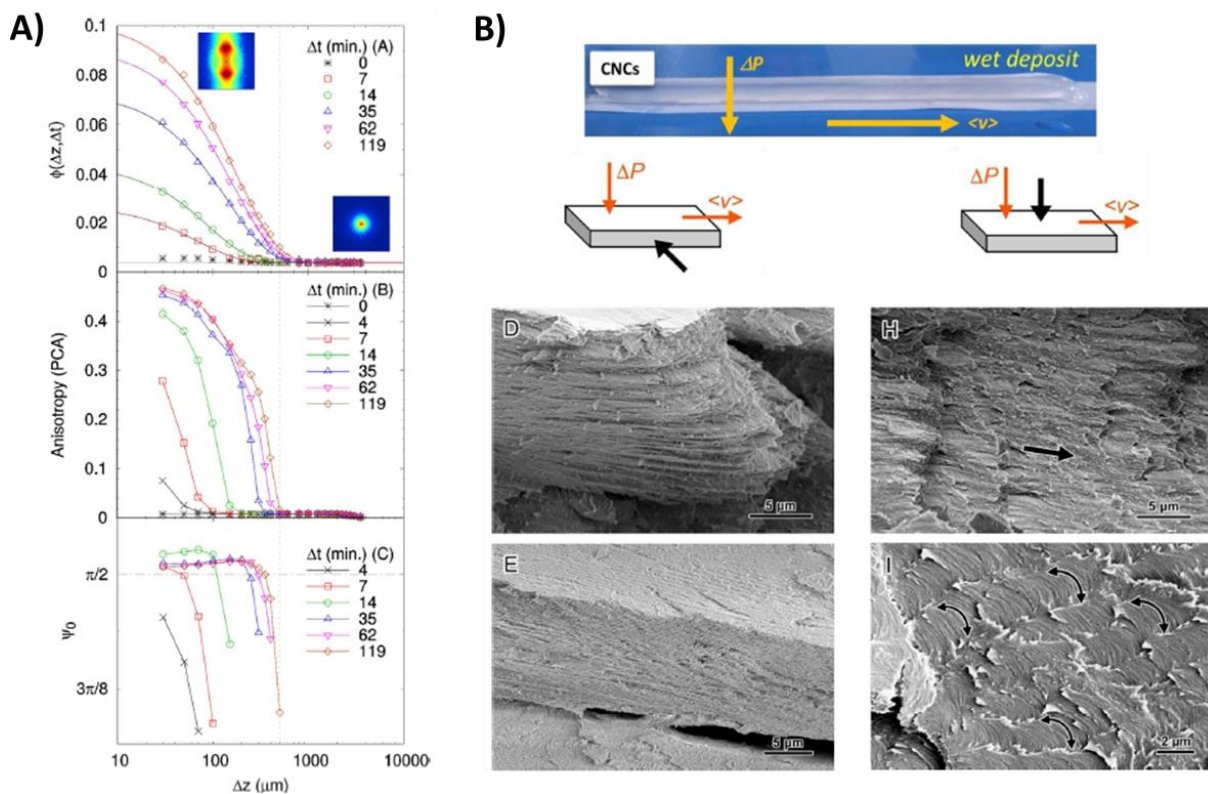


Figure 1.28 : A) Résultat de l'observation SAXS de la couche de polarisation de concentration d'une suspension de NCC en filtration tangentielle et la mise en évidence du gradient de concentration et d'orientation des NCC à l'intérieur. B) Images MEB du dépôt de NCC séché (Semeraro et al. 2020).

Enfin, plus récemment ils ont mis en évidence par SAXS, l'obtention d'une structure orthotrope, par la combinaison de la filtration frontale et d'onde ultrasonore (US) d'une suspension de NCC (**Figure 1.29**) (Pignon et al. 2024). Ils ont montré une structure

concentrée proche de la membrane avec des NCC orientés horizontalement (parallèle à la membrane) (Z1 **Figure 1.29**). Cette zone étant principalement influencée par la filtration. Puis en s'éloignant de la membrane il apparait une zone isotrope avec des NCC orientés aléatoirement, qui correspond à l'influence des deux forces exercées (filtration et US) (Z2 **Figure 1.29**). Enfin au-dessus de cette couche il y a l'existence d'une zone anisotrope de NCC orientés verticalement (perpendiculairement à la membrane) obtenue principalement par l'effet de streaming des ultrasons (Z3 **Figure 1.29**).

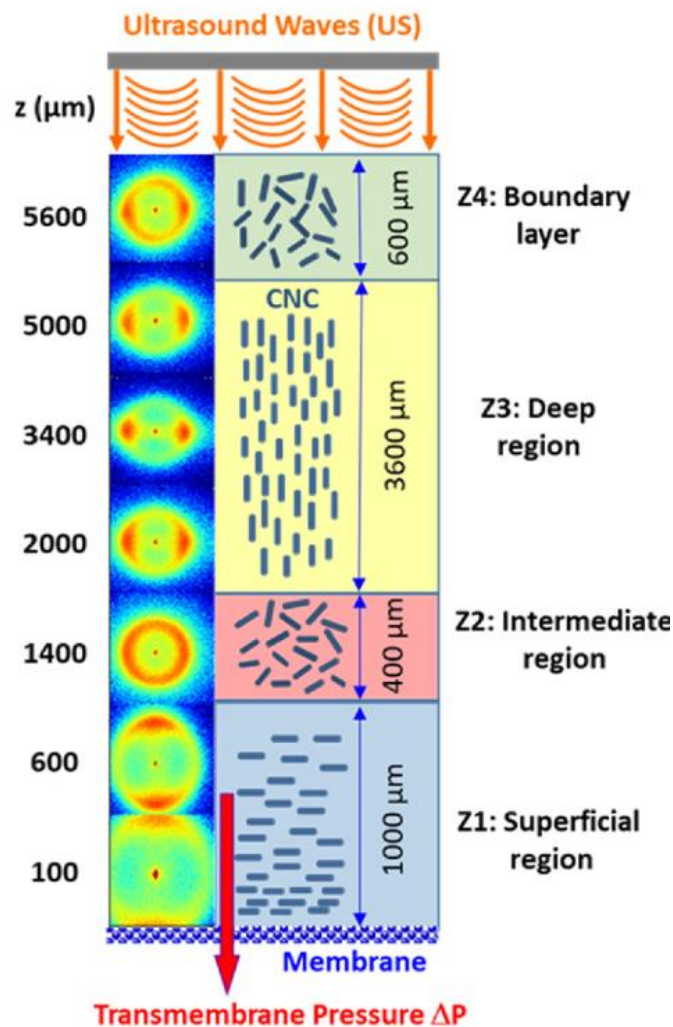


Figure 1.29 : Schéma de la structure orthotrope obtenu par filtration frontale combiné à des ondes ultrasonore d'une suspension de NCC, mis en évidence par SAXS (Pignon et al. 2024).

Comme il a été montré dans la partie précédente, les NCC ont un potentiel élevé en tant que briques élémentaires pour former des matériaux composites biosourcés. Cependant, pour tirer parti des propriétés intéressantes de ces particules, il faut être capable de contrôler l'orientation et l'organisation à différentes échelles spatiales. Ainsi,

l'ultrafiltration paraît être une bonne solution pour organiser ces nanoparticules en des matériaux composites avec des propriétés remarquables. Dans le cas de l'ultrafiltration, les matériaux formés seront des films du fait de l'épaisseur du dépôt formé qui est de quelques micromètres.

L'originalité de ce procédé de filtration comme procédé de mise en forme des matériaux repose sur deux principes. Tout d'abord, le phénomène de colmatage des membranes, qui est un facteur limitant dans ces procédés de séparation, va nous permettre d'accumuler les NCC à la surface de la membrane et de contrôler leur orientation. La couche concentrée accumulée constituera notre composite. Le deuxième concept fondamental de ce procédé de fabrication se base sur la structuration des nanocomposites en partant du domaine dilué, pour lequel les forces d'interactions électrostatiques et d'encombrement stérique entre les objets sont faibles comparativement aux forces de pression transmembranaire. Ceci permet de structurer et d'orienter dans ce domaine dilué et de transférer cette structuration au cours du temps de filtration, vers un domaine plus concentré au proche voisinage de la membrane, permettant d'orienter et d'ajuster la structure finale du matériau composite. En ajustant la concentration initiale et les conditions de filtration (pression transmembranaire, durée de la filtration) on peut ainsi atteindre différentes structurations d'équilibre des dépôts servant de base à la fabrication des nanocomposites.

Cependant, une des problématiques rencontrées lors de la mise en forme par ce procédé de filtration est que l'orientation et la structuration des particules atteinte sous pression peut relaxer lors de la suppression de la pression transmembranaire, comme cela a pu être mis en évidence sur des suspensions laponite (Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Dufresne, et al. 2019). Il a été mis en évidence que lors de l'arrêt de la pression, le dépôt concentré et orienté formé proche de la membrane relaxe totalement, et ainsi l'organisation acquise lors de la filtration est perdue (**Figure 1.30**).

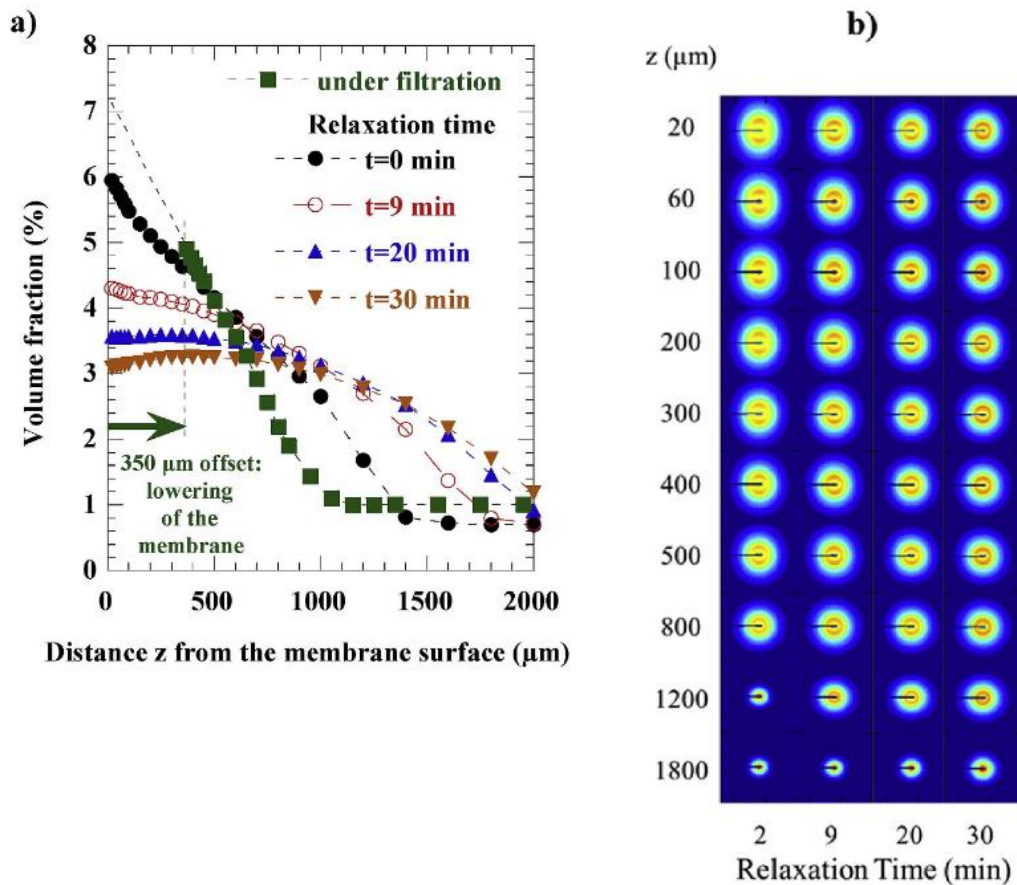


Figure 1.30 : a) Profils de concentration déduits du SAXS in situ pendant l'étape de relaxation d'une suspension de laponite avec 6 % de tspp, et b) les schémas 2D-SAXS correspondants pendant la relaxation. (issu de (Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Dufresne, et al. 2019))

L'effet d'un écoulement tangentiel lors d'une filtration de NCC a été étudié par l'équipe de Kocaman (Kocaman, Bukusoglu, et Culfaz-Emecen 2021). Une filtration tangentielle de NCC a été mise en œuvre dans le but de fabriquer des membranes de perméation (**Figure 1.31A**). Un dépôt concentré et orienté de NCC proche de la membrane a été formé et caractérisé par microscopie à force atomique (AFM) (**Figure 1.31B**). Après l'obtention de ce dépôt structuré ils ont fait diffuser à l'intérieur de ce dépôt de NCC une solution de AlCl_3 pour figer la structure par coagulation et obtenir un matériau pouvant être utilisé à son tour comme membrane de filtration. Par ailleurs ils ont montré que les membranes obtenues avec la plus grande orientation avaient les meilleures propriétés de rétention de la protéine β -lactoglobuline et du Blue Dextran.

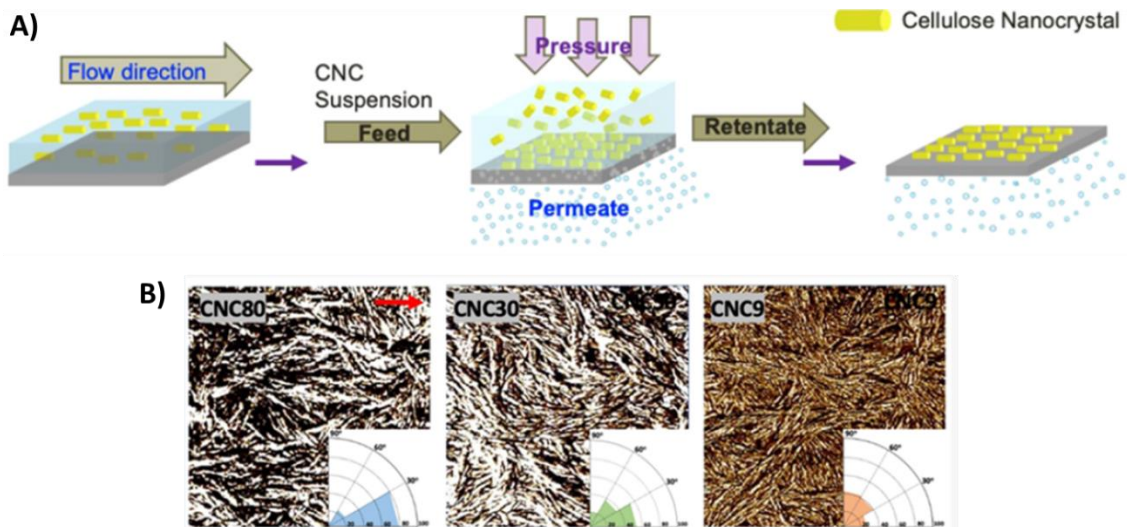


Figure 1.31 : A) Schéma du process de fabrication de membranes de NCC à partir d'une filtration tangentielle et d'une coagulation à l'AlCl₃. B) Images AFM des membranes avec l'angle d'orientation des NCC par rapport à l'écoulement (Kocaman, Bukusoglu, et Culfaz-Emecen 2021).

Cependant, avec cette technique le matériau obtenu reste un hydrogel avec la présence de beaucoup d'eau. Dans le but d'aller vers d'autres applications telles que l'emballage, la microélectronique ou la photonique, cette méthode de fixation de la structure obtenue après filtration n'est pas adaptée. Pour aller vers de nouvelles applications nécessitant des nanocomposites cellulosiques solides à l'état sec, d'autres méthodes de fixation doivent être envisagées. C'est un des objectifs de ce travail de thèse qui nécessite une fixation de la structure obtenue à la fin d'une filtration, et qui puisse se faire *in situ* sous les conditions de pression imposée, afin de ne pas être confronté à des phénomènes de relaxation comme montré ci-dessus. C'est dans cet objectif qu'une méthode de photopolymérisation UV avec l'ajout d'un polymère réticulable au cours du procédé de filtration a été développée dans ce travail de thèse. Une des problématiques sous-jacentes à résoudre, est alors de trouver le polymère adapté à cette réticulation *in situ* qui permette de conserver une stabilité colloïdale des NCC mélangés à ce polymère, et des propriétés d'organisation homogènes des NCC sous l'effet de ces deux procédés de filtration et de réticulation UV mis en œuvre successivement.

6 Photopolymérisation UV

6.1 Principe général

La photopolymérisation signifie l'initiation d'une polymérisation en chaîne, ou réticulation d'un réseau polymère, ou les deux, par une source lumineuse (Hennessy et al. 2015). En d'autres termes il s'agit de l'augmentation de la masse molaire causée par une source lumineuse qui mène à la réticulation de macromolécules réactives (Kaur et Srivastava 2002). En effet, la photopolymérisation est retenue comme l'une des méthodes permettant la synthèse de polymères hautement réticulés (Vitale et al. 2015; Decker et Bendaikha 1984; Decker 2000).

La photopolymérisation (ou photoréticulation ou polymérisation UV) a de nombreux avantages tels que la rapidité du processus (Fouassier et Rabek 1993), le besoin de peu d'énergie par rapport aux réticulations classiques (thermique) (Sangermano, Razza, et Crivello 2014), le fait que ce soit une technique de réticulation/polymérisation *in situ*, la vitesse d'amorçage et la profondeur de pénétration de la lumière qui peuvent être facilement contrôlées par la source lumineuse sur une large gamme (intensité, longueur d'onde, temps d'éclairage...), le contrôle spatial de la réticulation qui a lieu seulement dans les zones éclairées, la réticulation peut être déclenchée et arrêtée à tout moment (Vitale et al. 2015), et enfin la photopolymérisation se déroule à température ambiante sans nécessité de solvant ce qui est bien moins impactant sur l'environnement par rapport aux autres techniques de polymérisation (Decker et Bendaikha 1984; Decker 2000).

6.2 Principe de la réaction de photopolymérisation

Pour que le système soit photopolymérisable il faut que la lumière émise par une source lumineuse, soit absorbée par des substances chimiques qui vont former des radicaux permettant de créer des liaisons chimiques. Ces substances chimiques réactives aux radiations électromagnétiques (lumière) sont des photoinitiateurs, des agents de photoréticulation et des polymères photoréticulables (Kaur et Srivastava 2002).

Il existe 3 principaux types de photoamorçage :

- Le photoamorçage radicalaire, qui est généralement initié par la photolyse directe d'un précurseur (généralement cétones aromatiques) pour fournir des radicaux libres par clivage homolytique de liaison C-C (Gruber 1992).
- Le photoamorçage cationique, qui est initié par exemple par des acides de Brønsted qui sont formés par la photolyse de sels de diaryliodonium ou triarylsulfonium en présence d'une molécule donneuse d'hydrogène (Decker 2000; Kaur et Srivastava 2002).
- Le photoamorçage anionique, qui est initié par exemple par des anions $\text{trans-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ pour des ethyl α -cyanoacrylate (Yamaguchi et Kutal 2000; Wierzbicki et al. 2021).

Généralement, la photopolymérisation de polymère se fait par l'ajout d'agents photoinitiateurs ou photoréticulants, puisque la plupart des polymères/monomères ne produisent pas suffisamment de radicaux pour enclencher une photopolymérisation/réticulation (Decker 2000). Cependant, depuis quelque temps, ce sont les polymères qui sont rendus photopolymérisables, avec le greffage de fonctions photosensibles (Lopérgolo, Lugão, et Catalani 2003; Flégeau et al. 2017; Seidlits et al. 2010).

Il existe de nombreux exemples de polymères qui ont été modifiés chimiquement pour être photopolymérisables. Généralement ce sont des fonctions acrylates ou méthacrylate qui sont greffées, comme par exemple E. Hachet et al. (Hachet et al. 2012) qui ont méthacrylé de l'acide hyaluronique pour en faire des hydrogels mimant les tissus extracellulaires, ou bien encore un exemple connu le GelMa qui est de la gélatine méthacrylée et commercialisée (Hsu et al. 2020; Gevorkian et al. 2021). Il existe également de polyéthylène glycol (PEG) auquel il est rajouté des fonction diacrylate le rendant photopolymérisable. Ce PEG modifié est commercialisé sous le nom de polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA).

6.3 Influence de divers paramètres sur la photopolymérisation

De nombreux paramètres peuvent influencer la photopolymérisation tels que la nature des espèces réactives, l'oxygène, l'intensité lumineuse et l'ajout de particules.

6.3.1 Nature des espèces réactives

La réactivité des polymères et la cinétique de réticulation dépendent beaucoup des groupements réactifs fixés sur les monomères. C. Decker (Decker 2000) a classé par réactivité décroissante, pour un amorçage radicalaire, les groupements chimiques suivants : acrylate > thiol/ polyène > styrène/polyester > méthacrylate, et pour un amorçage cationique (par réactivité décroissante) : éther vinylique > époxy silicone > époxyde.

6.3.2 L'oxygène

L'oxygène a un effet inhibiteur sur la réaction radicalaire de photopolymérisation (Decker et Bendaikha 1984; Decker 2000). Cet effet de l'oxygène est très marqué notamment pour les films minces (**Figure 1.32A**). Lors de l'exposition à l'UV, les radicaux produits réagissent avec l'oxygène dissous (en faible concentration), formant des hydroperoxydes (**Figure 1.32B**). Puis, une fois que l'oxygène a réagi, les monomères vont pouvoir commencer à capter les radicaux et ainsi démarrer la réticulation (Decker et Jenkins 1985). Cependant, tout au long de la réaction l'oxygène diffuse dans le système ce qui ralentit la réaction. Pour contre-carrer cela il faudrait diminuer le temps de la réaction en augmentant l'intensité lumineuse par exemple.

Cependant l'oxygène peut également aider à la photopolymérisation, c'est notamment le cas de la polyvinylpyrrolidone (PVP) (**voir Chapitre 4**).

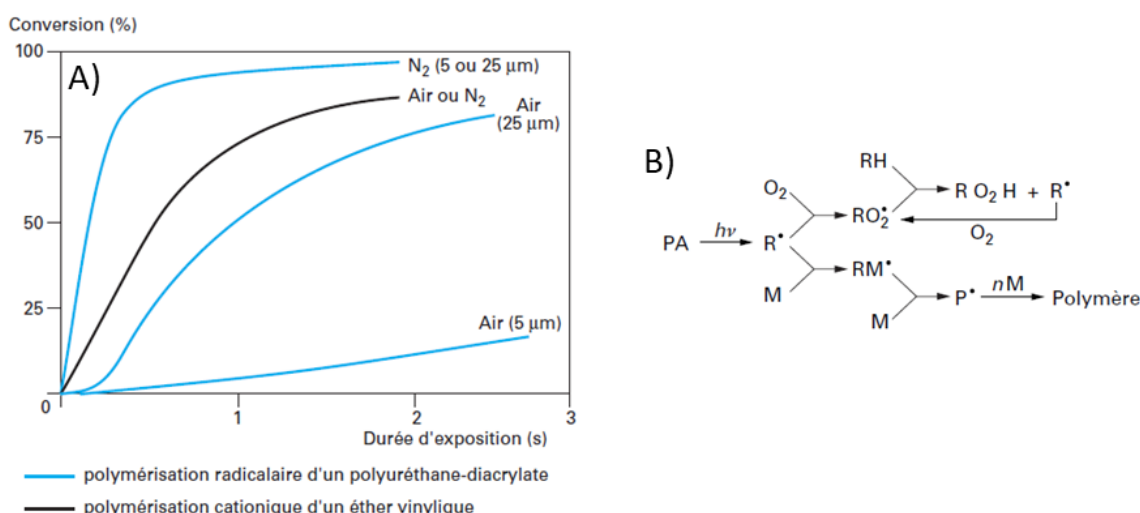


Figure 1.32 : (A) influence de l'oxygène dans le milieu sur le taux de réticulation (B) Voies de réaction des radicaux produits par le rayonnement UV (Decker 2000).

6.3.3 Intensité lumineuse

L'intensité lumineuse est un paramètre clé dans la photopolymérisation, il permet de faire varier la vitesse de réaction et le taux final de réticulation du matériau (**Figure 1.33A**). L'augmentation de l'intensité lumineuse induit une augmentation de la température (**Figure 1.33B**) qui permet une meilleure mobilité des molécules permettant ainsi une réticulation plus rapide et complète (Vitale et al. 2015; Decker 1999). Généralement le rapport de l'intensité/puissance lumineuse est définie par la dose (appelée d). La dose (en $J.m^{-2}$) est définie comme le produit de l'intensité lumineuse et du temps d'exposition (c'est-à-dire $d \equiv I_0 \times t$) (Vitale et al. 2015). Vitale et al. ont justement pu montrer qu'il y avait une dose critique (d_c) nécessaire pour la création du front solide c'est-à-dire la formation d'une première partie solide (Vitale et al. 2015). Ils ont mis en place un modèle définissant la photopolymérisation par une zone de polymérisation étroite, un front se développant et se propageant sous forme d'une onde progressive plane dans le matériau. Ceci leur a permis de confirmer l'hypothèse que la photopolymérisation est dirigée par la chaleur induite par la source lumineuse, permettant la mobilité moléculaire. Ils ont donc mis en évidence que lors d'une réticulation rapide (haute intensité lumineuse) cela entraîne une augmentation de la température (dû à la réaction exothermique) qui pourrait accélérer la progression du front en accélérant la propagation des chaînes macromoléculaires.

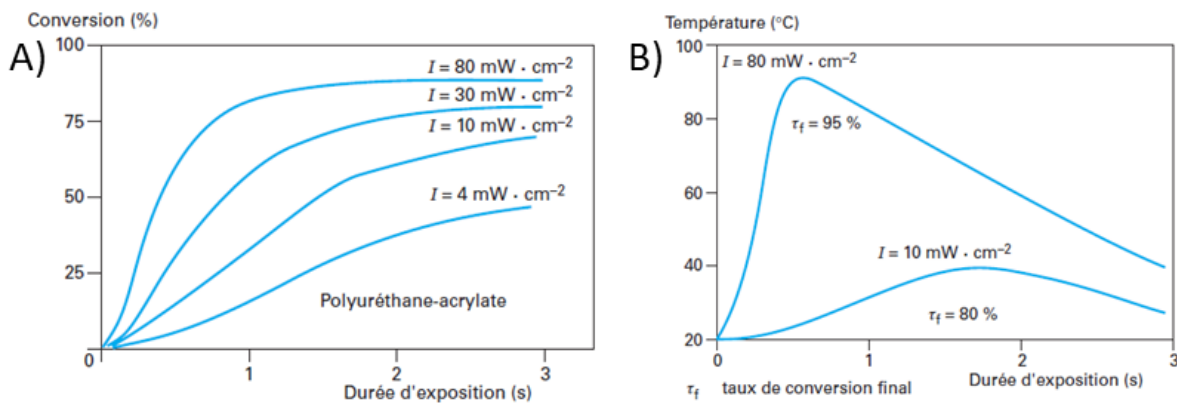


Figure 1.33 : (A) Influence de l'intensité lumineuse sur la vitesse et le taux de réticulation (B) Illustration de l'augmentation de la température dû à l'intensité lumineuse (Decker 2000).

6.3.4 Impact des particules

L'ajout de particules d'intérêt avec des polymères pour former des composites peut être intéressant pour obtenir des propriétés spécifiques. Cependant, ces particules peuvent interagir avec le polymère et ainsi avoir un effet sur la photopolymérisation. Plusieurs études se sont penchées sur des nanocomposites avec des plaquettes d'argile (Decker et al. 2005; Benfarhi et al. 2004; Keller et al. 2004), et c'est notamment le cas de L. Keller et al. (Keller et al. 2004), qui ont étudié l'influence des plaquettes d'argile sur la photopolymérisation de résines acrylates. Dans un premier temps ils ont montré que la taille des particules avait une influence puisque pour des microplaquettes d'argile la polymérisation est plus lente et moins prononcée que pour les nanoplaquettes d'argile. Cela est dû à la transparence plus importante du matériau à base de nanoplaquettes. Ils ont également montré que les nanoplaquettes d'argile n'affectaient quasiment pas la cinétique de polymérisation (**Figure 1.34**).

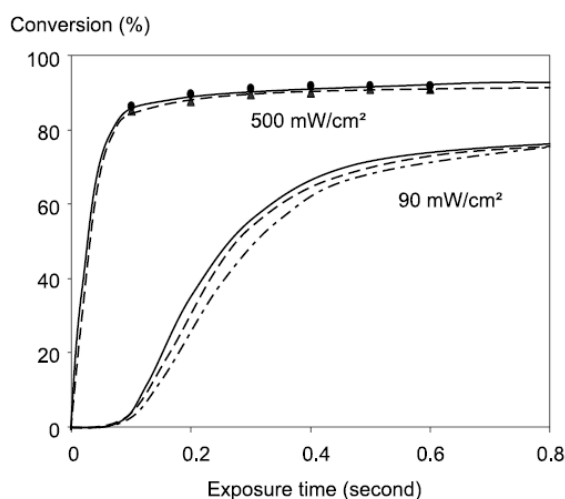


Fig. 4. Influence of the filler on the photoinitiated polymerization of a polyurethane-acrylate (Ebecryl 284). Clear resin (—); 5 wt% untreated K10 montmorillonite (- - -), 5 wt% MC-80 treated K10 montmorillonite (- - - -); film thickness: 50 μm .

Figure 1.34 : Influence des nanoplaquettes d'argiles sur la cinétique de photopolymérisation (Keller et al. 2004).

A. Kaboorani et al., ont travaillé sur un nanocomposite photopolymérisable renforcé de NCC qui ont subi une modification chimique de surface pour les rendre hydrophobes, et ainsi obtenir une bonne affinité avec la résine (Kaboorani et al. 2017). Ils ont donc étudié ce système et ont pu montrer que l'ajout de NCC n'impactait pas le taux de conversion, ni la cinétique de polymérisation puisque pour la résine seule ils trouvent respectivement un taux de conversion de 28.5 % et un temps de polymérisation de 1.3 s, contre 31.5 % et 1.2 s pour les nanocomposites à 3 w% en NCC.

6.4 Photopolymérisation UV et NCC : Applications

La photopolymérisation UV est utilisée dans de nombreux domaines tel que les revêtements, les adhésifs, dans le domaine de la microélectronique, de l'impression 3D et le biomédical. Ce procédé est utilisé dans l'industrie pour sa rapidité (en quelques secondes il y a passage de la molécule au polymère) et sa sélectivité spatiale qui permet de photopolymériser uniquement les zones éclairées.

Un grand nombre d'études se sont intéressées à mélanger un polymère réticulable et des NCC pour la fabrication de matériaux dans de nombreux domaines d'application différents. Cependant certaines études ont cherché à figer la structure des NCC sous forme de structure cholestérique pour obtenir des matériaux avec différentes propriétés photoniques, comme la fabrication de réseaux de diffraction (Cao et al. 2020) ou bien des nanocomposites à changement de couleur. C'est par exemple le cas de Y. Huang et al. qui ont fabriqué des nanocomposites PEGDA/NCC par évaporation, utilisés comme capteur d'humidité provenant du changement de couleur du film causé par le changement de pas avec l'humidité (Y. Huang et al. 2020). Dans la même voie des chercheurs (T. Wu et al. 2016) ont travaillé sur des matériaux PEGDA/NCC comme capteur d'humidité mais cette fois à changement de forme (**Figure 1.35**).

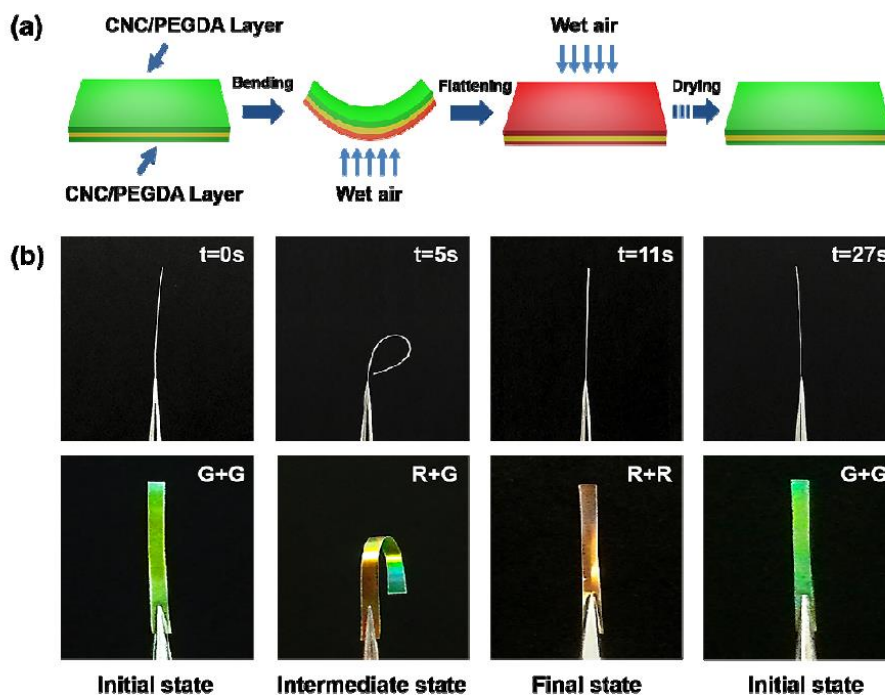



Figure 1.35 : (a) Schéma représentant l'absorption et la réponse du matériaux à la vapeur d'eau (b) Les images du matériau se déformant à la vapeur d'eau. (issu de (T. Wu et al. 2016)).


Enfin d'autres études ont utilisé la photopolymérisation pour figer la structure à un certain moment spécifique pour comprendre certains phénomènes physiques. Par exemple P. Wang et al. ont utilisé le polyacrylamide (PAAm) pour figer la formation de la phase cristal liquide lors de l'évaporation d'une suspension de NCC (P.-X. Wang, Hamad, et MacLachlan 2016). Ils ont ainsi pu mettre en évidence par MEB la nucléation de tactoïdes dans la suspension jusqu'à leur coalescence en une grande phase cristal liquide. Il y a également l'exemple de Z. Wang et al. présenté dans la partie 5.5 qui ont photopolymérisé leurs suspensions de NCC sous filtration VASA pour essayer de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la formation de la couche de polarisation de concentration (Z. Wang et al. 2020).

Tous ces exemples montrent tout le potentiel de la photopolymérisation UV pour la fabrication de nanocomposite par filtration, procédé qui sera présenté dans la suite de ce travail.



Chapitre 2 :

Matériels et Méthodes



1	Suspensions utilisées	57
2	Matériels.....	59
3	Caractérisation des suspensions de NCC.....	60
4	Expériences de filtration des suspensions.....	74
5	Caractérisations structurales <i>in situ</i> et <i>ex situ</i>	86
6	Caractérisations des propriétés spécifiques des nanocomposites 1 mm	108
7	Conclusion.....	111

Ce chapitre présente les suspensions investiguées, les dispositifs de fabrication des nanocomposites utilisés, ainsi que les méthodes de caractérisation mises en œuvre. Trois méthodes de caractérisation seront principalement détaillées : la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), la diffusion de lumière aux petits angles (SALS) et la microscopie électronique. Ces méthodes ont permis d'étudier la formation des couches de couches de polarisation de concentration lors de la filtration des différentes suspensions, à différentes échelles, allant du nanomètre au micromètre. Ces méthodes permettent d'accéder à des informations concernant les niveaux de concentration et l'organisation structurale de ces suspensions. Elles ont également pu être mises en œuvre sur les nanocomposites polymérisés. De même, les propriétés spécifiques des nanocomposites ont été caractérisées par des essais de traction et également d'hygromorphisme.

1 Suspensions utilisées

Durant ces travaux de thèse, deux sources de NCC ont été utilisées. La première a été produite au laboratoire à partir de linters de coton. La deuxième est une source commerciale provenant de l'université du Maine aux Etats-Unis.

1.1 NCC fabriqués au laboratoire

Les nanocristaux de cellulose (NCC) utilisés au début de la thèse ont été fabriqués par hydrolyse acide de linters de coton au sein au CERMAV car l'Université du Maine avait stoppé sa production industrielle, et il n'était plus possible de commander ces NCC. En effet, durant les précédentes thèses (Jin 2014; Rey 2017; Challamel 2021), les NCC utilisés provenaient de la source commerciale provenant de l'université du Maine (Etats-Unis). Par conséquent, il a fallu en produire. Les NCC appelés NCC_{CERMAV} ont été obtenus à partir de de l'hydrolyse acide à l'acide sulfurique de linters de coton, en suivant le protocole décrit par Revol et al. (Revol et al. 1994). Les linters de coton sont traités avec de l'acide sulfurique à 65 wt% pendant 30 min à 63 °C, puis la suspension est lavée par plusieurs centrifugations (30 min à 4°C à 11200 rpm puis trois fois 15 min à 20°C à 11200 rpm), et une dialyse à l'eau distillée est effectuée jusqu'à ce que la conductivité du bain de dialyse reste constante et égale à celle de l'eau déionisée (environ 7 jours). Ensuite, la suspension est soniquée (Branson Digital Sonifier, Emerson Electric Company, USA) (pour 200 ml 5 min à 2 min ON/ 1 min OFF, à 70 W) avant d'être filtrée sur des membranes en nitrate de cellulose de porosité égale à 8 µm puis 1 µm. Quelques gouttes de chloroforme sont

rajoutées pour éviter la contamination microbiologique. A la fin du processus, 2 L de suspension de NCC_{CERMAV} à 2.3 wt% sont obtenues. Une mesure de dosage par conductimétrie des sulfates a été réalisée et a donné un taux de soufre de 0.73 %. Ces NCC_{CERMAV} ont des propriétés physico chimiques qui se rapprochent de celles de l'université du Maine.

1.2 NCC de l'université du Maine

Un an après le début de la thèse l'université du Maine ayant repris la production de leur NCC, nous avons décidé de les utiliser pour la suite de la thèse puisque de nombreux résultats précédents du laboratoire ont été obtenus avec ces NCC (Jin 2014; Rey 2017; Challamel 2021), et qu'il était possible d'en avoir en grande quantité. En effet, seulement 2 L de solution à 2.3 wt% peuvent être obtenus après 7 jours environ de préparation avec une production au laboratoire. Les NCC de l'université du Maine (Etats-Unis) (NCC_{Maine}) proviennent de l'hydrolyse acide de résidus de bois. Les NCC_{Maine} sont reçus sous forme de suspension dans l'eau à une concentration de 11.5 wt%. Cette suspension est soniquée à 130 kJ.g⁻¹.L⁻¹ (sonificateur Branson Digital, Emerson Electric Company, USA) pour casser les agrégats de NCC. Pour chaque suspension utilisée, la suspension soniquée à 11.5 wt% a été diluée avec de l'eau déionisée.

1.3 Polymères utilisés

Trois polymères photoréticulables ont été testés dans le cadre de ce travail de thèse. Initialement, l'objectif était de trouver un polymère avec des propriétés bien spécifiques. Il devait être hydrosoluble, photopolymérisable UV et compatible avec les NCC. Nos choix se sont portés sur le polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA), la polyvinylpyrrolidone (PVP), et l'alcool polyvinylique-styrylpyridinium (PVA-SBQ).

1.3.1 PolyEthylène Glycol Diacrylate (PEGDA)

Le polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA) utilisé possède une masse molaire de 700 g/mol (Sigma Aldrich, France), ce qui le rend hydrosoluble (Nam et al. 2018). Pour être photopolymérisé, le PEGDA doit être associé à un photoinitiateur qui est dans notre cas le 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone appelé aussi IRGACURE 2959 (I2959) (Sigma Aldrich, France).

1.3.2 Polyvinylpyrrolidone (PVP)

Deux PVP ont été utilisées, une de $M_w = 40\,000$ g/mol venant de Alfa Aesar (Sigma Aldrich, France) et une de $M_w = 1.3 \cdot 10^6$ g/mol provenant de Acros Organics (Sigma Aldrich, France).

1.3.3 Alcool polyvinylique-styrylpyridinium (PVA-SBQ)

L'alcool polyvinylique-styrylpyridinium PVA-SBQ provient de l'entreprise Polysciences et a une $M_w = 45\,000$ g/mol.

2 Matériels

2.1 Préparation des suspensions de NCC en phase aqueuse

2.1.1 NCC_{CERMAV}

Les suspensions de NCC_{CERMAV} sont préparées par dilution avec de l'eau déminéralisée (pH = 6, conductivité finale = 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$) provenant d'une suspension initiale à 2.3 wt%. Chaque suspension est homogénéisée pendant 1h sous agitation magnétique. Des suspensions de NCC à 0.7 wt%, et plusieurs échantillons dits étalons avec des concentrations allant de 0.01 wt% à 20.1 wt% sont également préparés pour être caractérisés. Pour les concentrations supérieures à 2.3 wt%, la suspension initiale est concentrée en cellule Amicon avec des membranes PES de 100 kDa pendant 2 jours. Par la suite, le gel obtenu est caractérisé par analyse gravimétrique pour déterminer sa concentration, avant de le rediluer aux concentrations souhaitées.

Les concentrations des échantillons sont vérifiées par analyse gravimétrique. Pour chaque suspension, les mesures sont faites en tripliquat. La suspension est pesée sur une balance de précision (Sartorius MSE125P, Allemagne) dans des coupelles en métal. Ensuite les suspensions sont mises à l'étuve à 90°C pendant 3h, avant d'être mis en dessiccateur pendant 30 min. Enfin, la masse sèche de suspension restante est déterminée. La concentration massique est alors déterminée par l'équation 2.1 :

$$\text{Eq 2.1 : } C(\text{wt}\%)_{CNC} = \frac{\text{Masse } NCC_{\text{avant étuve}} - \text{Masse } NCC_{\text{après étuve}}}{\text{Masse } NCC_{\text{avant étuve}}} \times 100$$

2.1.2 NCC_{Maine}

Les suspensions de NCC_{Maine} sont réalisées de la même manière que les NCC_{CERMAV} (section 2.1.1). Cependant, la suspension initiale est à 10.8 wt%, et les différents échantillons fabriqués varie de 0.01 à 14.6 wt%.

2.2 Préparations des suspension Polymère/NCC

Pour tous les mélanges polymères/NCC, une solution mère de NCC est mélangée à une solution mère de polymère par agitation magnétique. Dans chacun des cas pour faire les mélanges, les solutions sont pesées avec une balance de précision de 0.001 g (Sartorius LP620P, Allemagne) afin d'obtenir des concentrations massiques (wt%). Si des bulles sont présentes, elles sont retirées en mettant le mélange sous vide à 0.8 bar pendant 30 min sous une cloche à vide. Puis, si besoin, le photoinitiateur est ajouté sous agitation jusqu'à sa dissolution ; le tout est isolé de la lumière du visible par du papier aluminium ou des récipients traités spécifiquement contre les UV.

3 Caractérisation des suspensions de NCC

3.1 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'observer des échantillons à l'échelle nanométrique. Le principe repose sur un faisceau d'électrons fortement accélérés traversant un échantillon très mince. Ensuite, la trajectoire du faisceau d'électrons transmis est contrôlée par un système de lentilles électromagnétiques pour former sur un écran fluorescent une image très agrandie du volume projeté de l'échantillon. Cette image est généralement récupérée par une caméra CCD. Ce sont les interactions entre les électrons et l'échantillon qui conduisent à différents phénomènes d'absorption, de diffusion ou de diffraction qui sont à l'origine des contrastes de l'image.

Les dimensions des NCC ont été mesurées à partir d'images MET obtenues par préparations colorées négativement sur un microscope JEOL JEM-2100 Plus fonctionnant à 200 kV. Les images MET sont présentées sur la **Figure 2.1**.

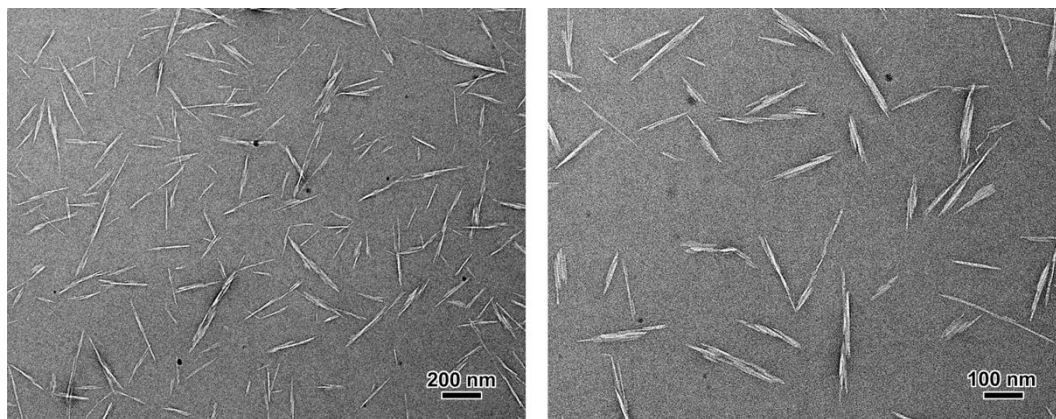


Figure 2.1 : Images MET à différents grossissements de préparations colorées négativement à partir d'une suspension NCC_{Maine} diluée.

225 particules ont été mesurées à partir des images MET à l'aide du logiciel ImageJ. Les NCC utilisés ont une longueur de 127 ± 34 nm et une largeur de 11 ± 2.6 nm, avec un facteur de forme de 12.3 ± 4.3 (Figure 2.2).

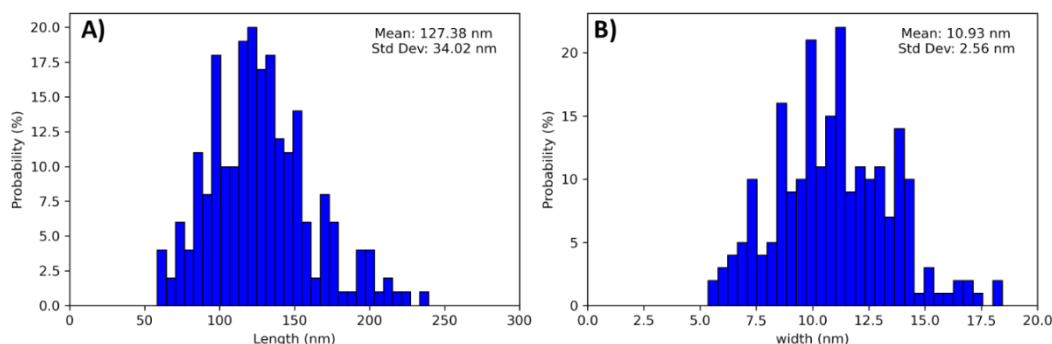


Figure 2.2 : Distributions de la longueur (A) et de la largeur (B) des NCC mesurées à partir des images MET.

3.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière est basée sur l'observation de la diffusion des nanoparticules (mouvement Brownien) qui est directement reliée à leur diamètre hydrodynamique. Une fonction d'autocorrélation est définie à partir de la lumière diffusée en fonction du temps. Cette fonction mène à la comparaison du signal mesuré à lui-même, mais avec un petit décalage temporel. Le temps caractéristique de décroissance de cette fonction est relié au coefficient de diffusion des nanoparticules par la relation suivante :

$$\text{Eq 2.2 : } \frac{1}{\tau} = D_i q^2$$

Avec τ est le temps de relaxation, D_i est le coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et q le vecteur d'onde (nm^{-1}). L'équation de Stokes-Einstein, qui est vrai pour des objets ayant une symétrie sphérique, permet alors d'obtenir le diamètre hydrodynamique :

$$\text{Eq 2.3 : } D_H = \frac{K_B T}{3\pi\eta_s D}$$

où K_B est la constante de Boltzmann ($\text{m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$) et η_s la viscosité ($\text{Pa}.\text{s}$).

Comme les NCC sont des bâtonnets et non pas des sphères, les diamètres hydrodynamiques mesurés ne correspondent pas à des valeurs géométriques réelles. Ces valeurs ont été utilisées pour donner une information sur l'adsorption ou non du polymère sur la surface des NCC ou leur agrégation.

Le rayon hydrodynamique des NCC a été déterminé par diffusion dynamique de la lumière (DLS) avec un analyseur de particules Vasco (Cordouan technologies, France). Les échantillons ont été dilués à 0.1 wt%. Les mesures ont été effectuées en trois réplicas à 20°C.

3.3 Zétamétrie

Une particule chargée en solution est entourée d'un nuage ionique composé d'une double couche électrique. La première couche la plus proche de la particule composée d'ions fortement liés à la particule est appelée couche de Stern. La seconde couche, externe, est plus diffuse et comprend une distribution ionique déterminée par les forces électriques mais aussi par les mouvements thermiques aléatoires. Le plan de glissement externe (plan de cisaillement) de la particule est donc présent sur la surface extérieure de cette seconde couche, considérant que la structure de ces couches reste stable lors d'un déplacement. C'est au niveau de ce plan de glissement (plan de cisaillement) que le potentiel zêta est mesuré (**Figure 2.3**).

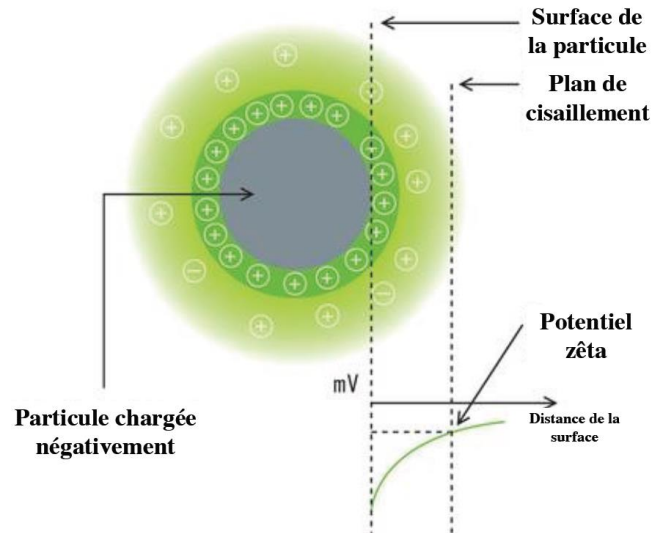


Figure 2.3 : Représentation schématique des couches électriques entourant une particule chargée et définition du potentiel zêta (Azzam 2012).

Lorsque la solution est soumise à un champ électrique, les particules chargées vont se déplacer vers l'électrode de signe opposé. A l'équilibre, les particules vont se déplacer à vitesse constante puisque les forces de frottement sont égales à l'intensité de la force d'attraction électrostatique. Cette vitesse de déplacement dépend de plusieurs paramètres : le champ électrique appliqué, la constante diélectrique du milieu et du potentiel zêta qui est le potentiel mesuré au niveau du plan de cisaillement. Ainsi la détermination de la vitesse de migration permet d'accéder au potentiel zêta de la particule et à la mobilité électrophorétique dans le milieu, définie par :

$$\text{Eq 2.4 : } \mu = \frac{V}{E_{elec}}$$

Avec V la vitesse en $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, E_{elec} le champ électrique en $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ et μ la mobilité électrophorétique en $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$. La conversion des mobilités en potentiel zêta s'effectue à l'aide de la loi Henry :

$$\text{Eq 2.5 : } \mu = \varepsilon_d \zeta [1 + f(\kappa_{dh} a)] / 6\pi\eta$$

Avec ε_d la constante diélectrique, ζ le potentiel zêta en mV, η la viscosité en Pa.s, a le rayon de la particule, κ_{dh} l'inverse de la longueur de Debye-Huckel et $f(\kappa_{dh} a)$ la fonction de Henry.

Le potentiel zêta a été utilisé pour caractériser les charges de surface des NCC suivant l'ajout de polymère. Il a été calculé à l'aide d'un ZEN6200 Zetasizer (Malvern, UK). Les

échantillons ont été dilués à 0.1 wt%. La valeur moyenne et l'écart-type ont été calculés à partir de cinq répétitions à 20°C.

3.4 Titrage calorimétrique isotherme (Isothermal titration calorimetry) (ITC)

Le titrage calorimétrique isotherme est une méthode de titrage par calorimétrie isotherme pendant laquelle on mesure les échanges de chaleur ayant lieu durant la réaction d'une solution et en fonction du volume du réactif titrant ajouté. Cette méthode permet de déterminer des variations très petites d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) de réaction.

Dans notre cas la ITC a été utilisée pour observer les interactions entre les NCC et les molécules de polymère à l'aide d'un instrument NanoITC (TA Instruments, USA). La suspension de NCC (1 g/L) a été titrée à l'aide d'une solution de polymère à 10 g/L, avec des aliquots de 10 μL . 22 injections ont été réalisées à 25°C toutes les 500 s, sous agitation constante (300 rpm). La chaleur de l'interaction NCC-polymère a été normalisée en soustrayant la chaleur de dilution du polymère, du NCC et de l'eau avec de l'eau distillée. Les données obtenues ont été traitées avec le logiciel NanoAnalyze (TA Instruments, USA) et ajustées à l'aide d'un modèle d'adsorption isotherme de Langmuir.

3.5 Spectroscopie Infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge donne des informations sur les liaisons chimiques présentes dans nos échantillons. Le spectromètre utilisé est le Spectrum RX1 de Perkin Elmer. Les mesures sont réalisées en transmission entre 400 et 4000 cm^{-1} sur des suspensions placées entre deux fenêtres de CaF_2 .

3.6 Mesures optiques entre polariseurs croisés

Les NCC sont des objets individuels allongés et d'indice optique intrinsèquement anisotrope (**Figure 2.4**). Ils sont donc individuellement source de biréfringence. Lorsqu'ils sont entourés d'une suspension aqueuse d'indice optique 1.33 (l'eau), très différent de leur indice optique moyen (1.56), alors lorsque la lumière traverse la suspension, elle est affectée par la distribution et l'orientation et la disposition des NCC (Azzam 2012).

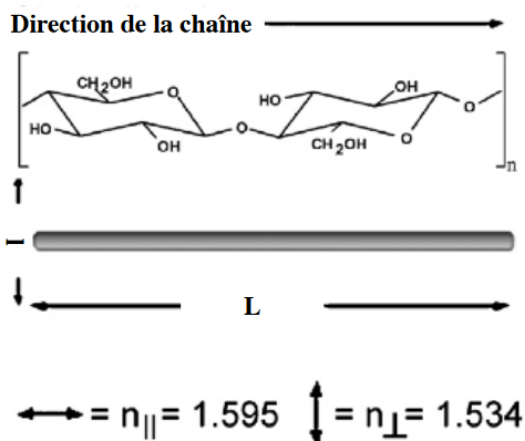


Figure 2.4 : schéma des NCC avec leurs indices de réfraction parallèle et perpendiculaire (d'après (Klemm et al. 1998))

Dans une suspension de NCC au repos, les NCC sont sous l'effet de l'agitation thermique. A l'échelle de l'échantillon, le milieu est isotrope, par conséquent, l'indice optique moyen est identique dans toutes les directions à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière. Ainsi, une suspension de NCC au repos observé entre polariseurs croisés apparaît sombre. Cependant, lors de l'orientation ou la structuration locale des bâtonnets, le milieu devient non isotrope à l'échelle de quelques millimètres. Ces domaines localement orientés apparaissent donc illuminés lorsqu'ils sont observés entre polariseurs croisés.

Ce type de microscopie est réalisé avec un microscope optique équipé de 2 filtres polarisants placés de chaque côté de l'échantillon. Le premier filtre, appelé polariseur, polarise la lumière avant qu'elle n'atteigne l'échantillon. Le second filtre, appelé analyseur, est positionné entre l'échantillon et l'objectif du microscope. La lumière qui traverse l'échantillon est ensuite analysée en fonction de son orientation par rapport à l'axe du filtre analyseur. Les deux polariseurs étant croisés, la lumière blanche est éteinte, sauf dans les zones biréfringentes apparaissant colorées.

3.6.1 Caractérisation de la phase anisotrope

Les mesures optiques entre polarisateurs croisés permettent de mettre en évidence notamment la présence de la phase cholestérique des NCC (**Figure 2.5B**). Pour cela, des suspensions à différentes concentrations ont été placées dans des cuvettes de quartz de 2 mm (Hellma Analytics, France) scellées avec du parafilm et laissées au repos pendant au minimum 48 h avant de prendre les différentes images. Les photographies ont été prises

avec une caméra (KY-F55B, JVC, Japon), les cuvettes de quartz étant placées entre deux polariseurs croisés éclairés par une lumière blanche (**Figure 2.5A**). Dans cette configuration, la phase cholestérique anisotrope en bas de l'échantillon apparaît biréfringente, ce qui facilite son observation. Le volume occupé par la phase cholestérique a été mesuré par analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ (National Institute of Health, USA). Le rapport entre la hauteur de la phase cholestérique et la hauteur totale de la suspension dans le réservoir en quartz a été utilisé pour déterminer le pourcentage de phase anisotrope à chaque concentration.

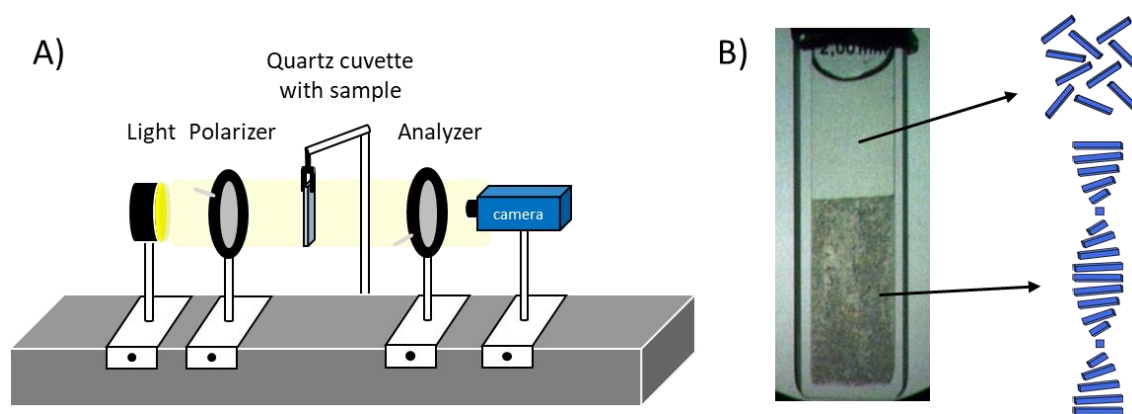


Figure 2.5 : A) Montage de la mesure entre polariseurs croisés B) Suspension de NCC à 5 wt% en cuvette prise en photo entre polariseurs croisés

3.7 Microscopie optique en lumière polarisée (PLM)

La microscopie optique en lumière polarisée est utilisée pour observer des objets transparents (ou très fins) biréfringents, ce qui est le cas des nanocristaux de cellulose. En effet, les NCC ont un double indice de réfraction qui va diviser la lumière en deux faisceaux avec des directions de polarisation différentes. Cette séparation peut révéler des détails sur la structure et l'orientation des particules dans un objet par exemple.

Dans notre cas, les observations par microscopie optique à lumière polarisée ont été effectuées sur des suspensions introduites entre lame et lamelle de microscope séparées et collées par un Gene Frame de 63 μL (ThermoFisher Scientific, France) correspondant à une hauteur de 250 μm . Les lames de microscope sont laissées aux repos orientés verticalement pendant une semaine avant la prise d'images. Le microscope utilisé est un Leica DMLM équipé d'un polariseur et d'un analyseur croisés. Il possède quatre objectifs de grossissements x5, x10, x20 et x50. Les images sont acquises sous

forme numérique avec une caméra BASLER, pilotée par le logiciel pylon viewer (Basler, Allemagne).

Lors des observations à fort grossissement sur des échantillons comportant des structures cholestériques, il est possible d'observer l'alternance de franges sombres et lumineuse, s'apparentant à une empreinte digitale (« fingerprint »). La **Figure 2.6A** montre que pour observer ces fingerprints il faut que l'axe cholestérique soit parallèle au plan d'observation. A l'inverse lorsque l'axe est perpendiculaire au plan d'observation cela donne une texture planaire sombre. Dans ce cas les particules sont parallèles au plan d'observation et n'engendrent pas de contraste particulier (**Figure 2.6B**). Les premières observations de ces phénomènes ont été réalisées sur des fragment d'ADN par Leforestier et al (Leforestier et Livolant 1993).

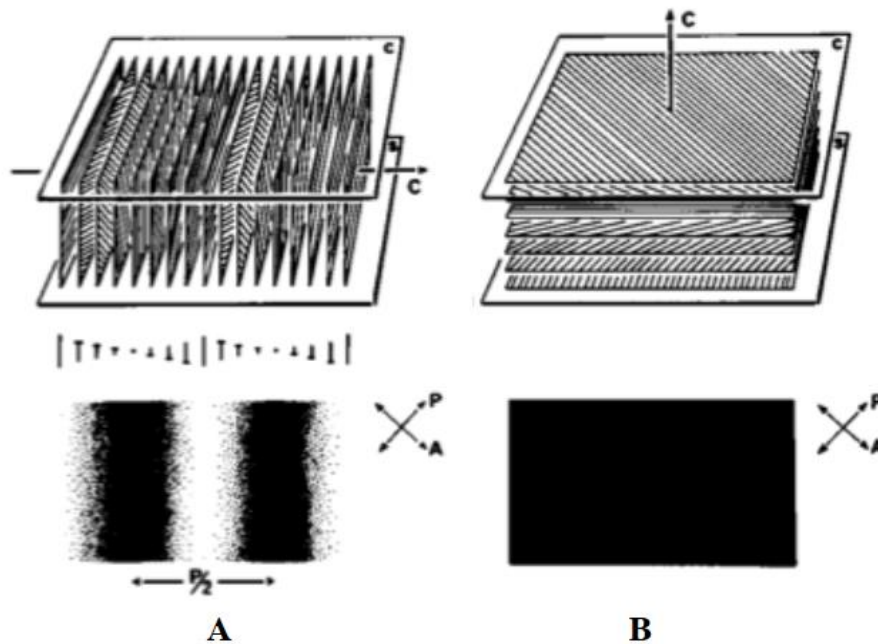


Figure 2.6 : Différentes directions de l'axe cholestérique dans une structure cholestérique par rapport au plan d'observation. (A) L'axe cholestérique est parallèle au plan d'observation donnant une texture en fingerprint quand l'observation est réalisée entre polariseurs croisés. (B) L'axe cholestérique est perpendiculaire au plan d'observation donnant une texture planaire sombre. (Leforestier et Livolant 1993)

La mesure entre 2 franges de même texture permet de remonter au demi-pas (**Figure 2.6A**). Dans notre cas, nous avons calculés la transformée de Fourier à partir des images du motif répétitif de fingerprint (**Figure 2.7**). Cela a été réalisé à l'aide d'un processus de traitement d'images personnalisé sous Python développé par Lorenzo Metili (**Figure 2.8**). Pour chaque échantillon, 10 images ont été collectées et analysées.

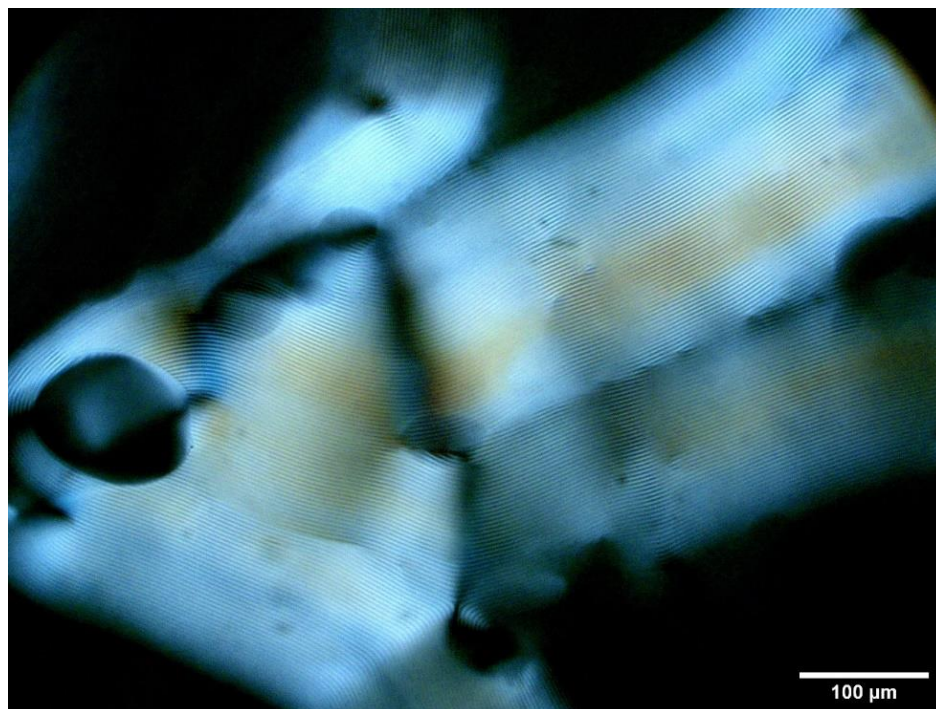


Figure 2.7 : Image de microscopie optique en lumière polarisée d'un échantillon 20/80 wt% PEGDA/NCC à 6 wt% avec une magnitude x20 permettant d'observer les fingerprints des structures cholestériques.

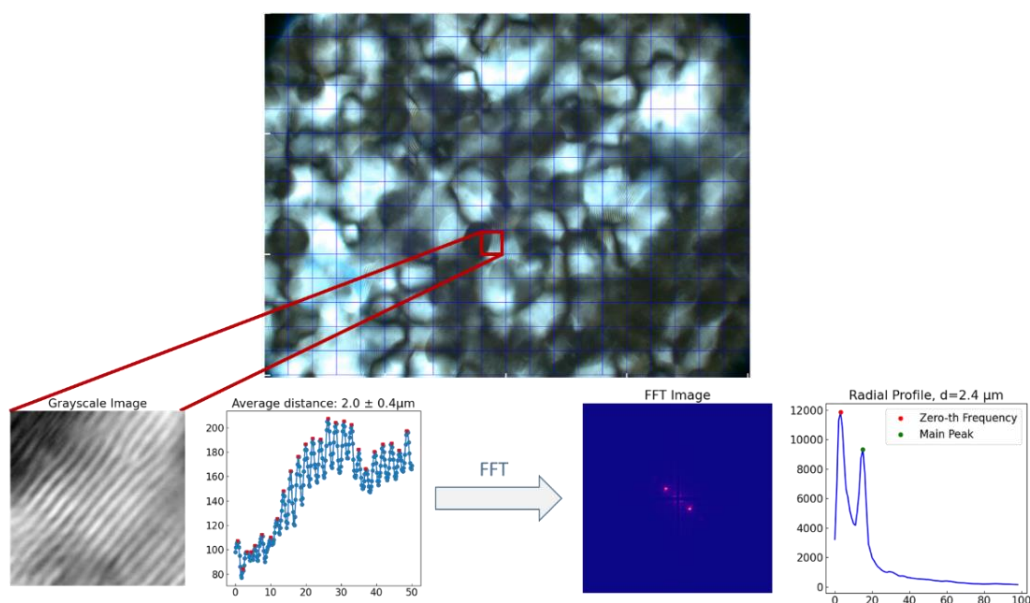


Figure 2.8 : Processus d'analyse des images PLM pour la détermination du pas par transformée de Fourier

3.8 Rhéologie des suspensions de NCC

La rhéologie est la science qui étudie les déformations et l'écoulement de la matière. Elle a pour objet d'analyser les comportements mécaniques et la structure des substances, ainsi que d'établir leurs lois de comportement.

Pour les corps solides, plusieurs déformations peuvent être rencontrées, les déformations élastiques dans le cas de solides parfaits, où le corps retrouve sa forme initiale après déformation, et les déformations plastiques dans les autres cas.

Pour les liquides et gaz parfaits, l'énergie dépensée lors de la déformation est dissipée dans le fluide sous forme de chaleur et ne peut être retrouvée lors de l'arrêt de la déformation (Gebhard 1998). Seule une petite partie des liquides a un comportement qui se rapproche de celui d'un liquide parfait lorsque des efforts sont appliqués, le reste des liquides montrent un comportement rhéologique répertorié entre le comportement liquide et le comportement solide, en fonction du caractère élastique et visqueux qu'ils présentent. Certains peuvent présenter les deux comportements, et sont donc classifiés de fluides « viscoélastiques ».

Dans le but d'analyser les propriétés rhéologiques des fluides concernés, une technique expérimentale, appelée rhéométrie, consistant à mesurer la viscosité obtenue après l'application d'une déformation sous forme de cisaillement est mise en œuvre. Dans cette étude, seul le comportement de liquides va être détaillé. La mesure de la viscosité d'un liquide nécessite au premier abord la définition des paramètres intervenants lors de l'écoulement. Isaac Newton a été le premier à exprimer la loi qui décrit la viscosité d'un liquide lors d'un écoulement :

$$\text{Eq. 2.6 : } \tau = \eta \times \dot{\gamma}$$

avec

- τ la contrainte au sein du liquide (Pa),
- η la viscosité (Pa.s),
- $\dot{\gamma}$ le gradient de cisaillement (s^{-1}).

Plusieurs types de mesures peuvent être effectuées à l'aide d'un rhéomètre, en appliquant soit une contrainte, soit un gradient de cisaillement, et en mesurant la grandeur non appliquée, pour remonter à la viscosité. Voici les différentes configurations opératoires disponibles avec ce type d'instrumentation :

- Écoulement entre deux plaques planes parallèles,
- Écoulement entre une géométrie cône et une géométrie plane,
- Écoulement dans l'intervalle entre deux géométries cylindriques coaxiales et de diamètres différents,
- Écoulement à travers des tuyaux, tubes ou capillaires.

Dans le cas d'un écoulement entre deux plaques planes parallèles, lors de l'application d'une contrainte τ , une force F (N) est exercée sur une certaine surface de l'échantillon S (m²) à l'interface entre la plaque supérieure et le liquide, avec la formule suivante :

$$\text{Eq. 2.7 : } \tau = \frac{F}{S}$$

Une vitesse maximum d'écoulement U (m.s⁻¹) est donc trouvée entre la plaque supérieure et l'interface liquide, ainsi qu'un gradient de vitesses décroissantes jusqu'à la plaque inférieure immobile en traversant l'échantillon d'une hauteur h (m). La portion de vitesse produite sur la hauteur de l'échantillon est appelée gradient de cisaillement (s⁻¹) :

$$\text{Eq. 2.8 : } \dot{\gamma} = \frac{dU}{dh}$$

3.8.1 Comportements rhéologiques de différents types de systèmes

A l'issue des mesures rhéométriques, un lien entre le gradient de cisaillement et la contrainte est obtenu et représenté sous la forme d'une courbe de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement, appelée courbe d'écoulement. Ces courbes définissent le comportement rhéométrique du système concerné et permettent de différencier plusieurs domaines de comportement en fonction des valeurs de contraintes obtenues aux régimes permanents, lors de l'application de gradients de cisaillement.

La **Figure 2.9 a) et b)** montre les différents comportements pouvant être obtenus :

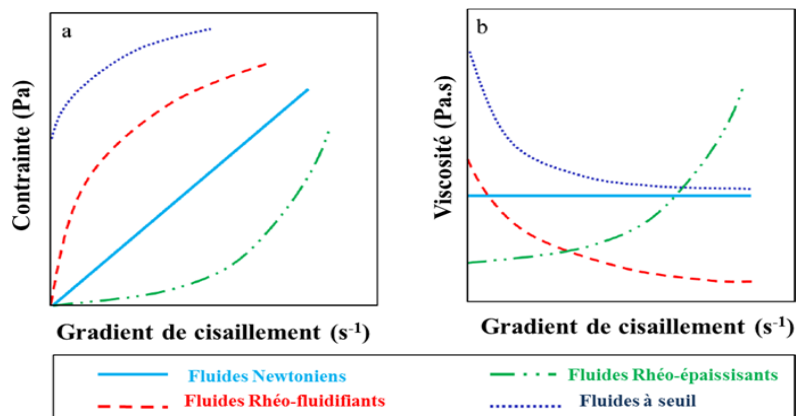


Figure 2.9 - Comportements rhéologiques des différents fluides a) courbe d'écoulement et b) courbe de viscosité

Deux grandes familles de comportements sont distinguées : les fluides Newtoniens et les fluides non-Newtoniens. Leurs spécificités seront détaillées dans les parties suivantes.

3.8.1.1 Fluides Newtoniens

Pour les fluides dits Newtoniens, la contrainte visqueuse est proportionnelle au gradient de cisaillement appliqué (Batchelor 2000). Quelques fluides communs comme l'eau, et certaines huiles minérales sont associés au comportement Newtonien, notamment pour des calculs sous des conditions ordinaires.

3.8.1.2 Fluides non-Newtoniens

Les fluides qui ne s'accordent pas à la description ci-dessus rentrent donc dans la famille des fluides non-Newtoniens. Il y a trois types de comportements rencontrés dans cette famille : les fluides rhéo-fluidifiants (ou pseudo-plastiques) dont la viscosité diminue lorsque le gradient de cisaillement appliqué augmente, les fluides rhéo-épaississants (ou dilatants) qui montre un comportement à l'opposé du précédent avec une augmentation de la viscosité pour des gradients de cisaillement croissants, et les fluides à seuil, qui nécessitent une valeur contrainte minimale pour s'écouler. Cette valeur exercée dans l'échantillon s'appelle la contrainte seuil, et lorsque celle-ci est atteinte, le système se met en écoulement en présentant le comportement d'un fluide Newtonien, d'un fluide rhéo-fluidifiant ou un fluide rhéo-épaississant.

Plusieurs modèles peuvent décrire les comportements non-Newtoniens, comme la loi puissance ou la loi Herschel-Buckley (Macosko 1994) :

Loi puissance : **Eq. 2.9 :** $\tau = K \times \dot{\gamma}^{n_c}$

Loi Herschel-Buckley : **Eq. 2.10 :** $\tau = \tau_0 + K \times \dot{\gamma}^{n_c}$

avec

- τ_0 la contrainte seuil (Pa),
- τ la contrainte (Pa),
- K l'indice de consistance,
- n_c l'indice de comportement ($n_c > 1$ pour les fluides rhéo-épaississants, $0 < n_c < 1$ pour les fluides rhéo-fluidifiants, et $n_c = 1$ pour les fluides Newtoniens).

Les fluides rhéo-épaississants sont plutôt rares, et généralement évités dans le domaine industriel car ils engendrent certains inconvénients. En effet, des défaillances du moteur d'agitation à cause du surrégime occasionné, ou encore le colmatage de tuyaux peuvent être rencontrés en raison du passage d'un état stable à un état de floculation de ce type de fluide. Cependant, une quantité contrôlée de ce type de fluide peut parfois être utile (Barnes 1989). Il existe certains domaines, comme dans l'armement, où utiliser ce

genre de fluides peut présenter des avantages, notamment pour ce qui concerne la sécurité avec des matériaux qui se rigidifient lors de l'impact d'une balle (Wagner et Brady 2009).

En ce qui concerne les fluides rhéo-fluidifiants, ils sont présents dans notre vie de tous les jours, comme par exemple les produits alimentaires de type ketchup, mayonnaise, mais également dans les produits d'hygiène (dentifrice, gel douche, etc.), ainsi que certains produits de beauté et notre sang.

Selon Barnes (1997), tous les matériaux rhéo-fluidifiants présentent la caractéristique de retrouver leur structure initiale après avoir été déformés, appelée thixotropie (Barnes 1997). Ces travaux affirment que la thixotropie intervient en raison d'un changement dans la structure des fluides concernés. Comme le montre la **Figure 2.10**, le fluide qui présente un réseau organisé d'une façon au repos, va être soumis, lors des déformations, à une compétition entre le cisaillement dû à l'écoulement, qui va diminuer la viscosité du fluide, et entre le mouvement brownien des particules qui va amener les particules à se réorganiser au sein du fluide, et reprendre sa structure initiale (Barnes 1997). Le temps de restructuration peut aller de quelques minutes à plusieurs heures.

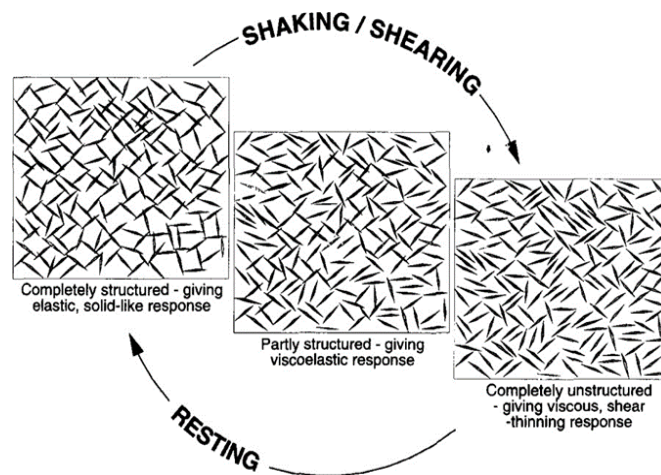


Figure 2.10 - Organisation des particules au sein d'un fluide thixotrope lors d'un cisaillement (adapté de Barnes, 1997)

Les suspensions, en particulier les suspensions colloïdales, peuvent présenter les comportements rhéologiques exposés précédemment, allant du rhéo-fluidifiant ou rhéo-épaississant et des comportements dépendants du temps (thixotropie) (Macosko 1994) (**Figure 2.11**). Ces comportements sont associés à des changements de structure pour différents régimes d'écoulement (Wagner et Brady 2009).

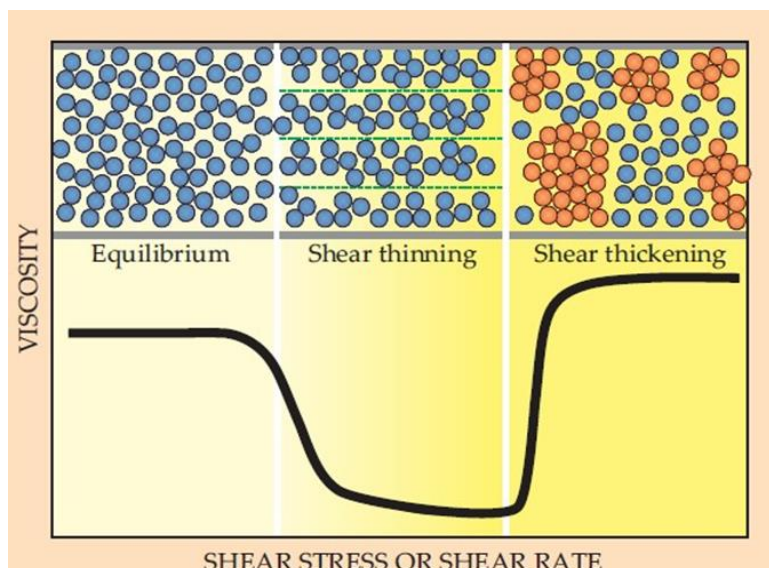


Figure 2.11 - Comportement rhéologique en fonction de la viscosité du fluide considéré, du cisaillement et des contraintes exercés

3.8.2 Principe expérimental

Le comportement rhéologique des suspensions de NCC avec le polymère a été mesuré à l'aide de rhéomètres à gradient de cisaillement imposé DHR3 (TA Instrument) et MCR 501 (Anton Paar). Deux types de mesures ont été réalisées. Une première sur le rhéomètre DHR3 avec une géométrie de type cône avec un angle de 0.991° et un diamètre de 74.990 mm, montée sur un plan Peltier, à température imposée (20°C), pour effectuer des mesures de rhéométrie rotative en écoulement, pour des gradients de cisaillement allant de 0.01 s^{-1} à 3000 s^{-1} . Ces mesures permettent d'obtenir la valeur de la viscosité et de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement appliqué. La seconde mesure a été faite sur le MCR 501 combiné à de l'observation microscopique entre polariseurs croisés, afin d'observer en dynamique la reformation des structures cholestériques. Dans ce cas, la géométrie utilisée est un cône plan transparent avec un angle de 0.48° et un diamètre de 50.055 mm. Les images de microscopie sont prises avec une caméra Basler toutes les 15 s. Dans un premier temps un cisaillement à 1000 s^{-1} pendant 1 min est appliqué afin de déstructurer l'échantillon puis une oscillation à 1 % de déformation à une fréquence de 1 Hz est appliquée pendant 60 min, afin d'observer la restructuration de la structure cholestérique. L'analyse des images est faite à l'aide du programme Python développé dans la partie 3.7 permettant de mesurer le pas des structures cholestériques.

4 Expériences de filtration des suspensions

4.1 Principe théorique de l'ultrafiltration (UF)

La séparation membranaire aussi appelée plus généralement filtration membranaire, est un procédé de séparation liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz ou gaz/gaz grâce à l'application d'une force motrice de part et d'autre d'une membrane semi-perméable et sélective permettant de séparer les éléments (particules, solutés, molécules, ions). Les forces motrices peuvent provenir d'un gradient de concentration, d'un potentiel électrique ou plus généralement d'un gradient de pression (Ahlem Romdhane 2014). Le fluide qui passe à travers la membrane est appelé perméat et celui qui est retenu, rétentat. Il existe différents types de membranes. Elles peuvent être fabriquées à base de polymères organiques ou inorganiques, de céramique ou d'autres matières minérales. Les membranes inorganiques sont beaucoup utilisées dans les industries agroalimentaire et pharmaceutique, utilisant des conditions de nettoyages et de stérilisation extrêmes (Bessiere 2005). A l'inverse les membranes organiques peuvent être utilisées dans une large gamme d'application dû au grand choix de polymères possibles permettant d'obtenir des membranes avec des caractéristiques spécifiques pouvant s'adapter à chaque fluide à traiter (mouillabilité, charge de surface ou encore polarité) (Espinasse 2003).

Il existe quatre principaux procédés baromembranaires (force motrice = différence de pression) : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Elles sont classées en fonction de la taille des objets à filtrer ou la taille des pores comme sur la **Figure 2.12** (Rey 2017).

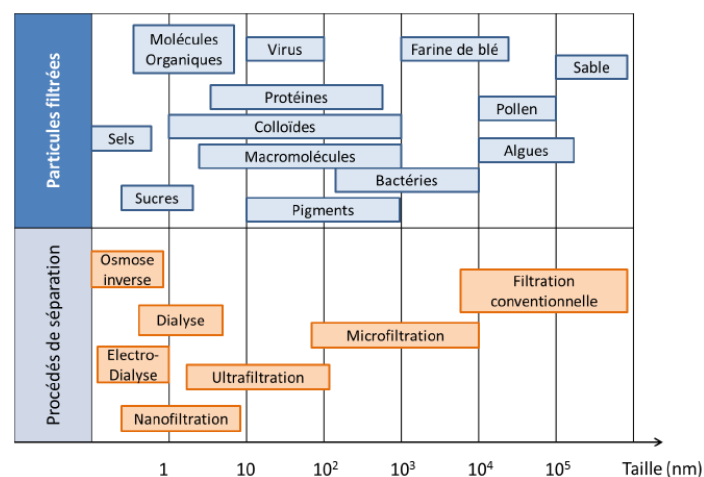


Figure 2.12 : Les différents types et dénomination de filtration

4.1.1 Mode de filtration

Il existe deux modes de filtration couramment utilisés : la filtration frontale (**Figure 2.13A**) et la filtration tangentielle (**Figure 2.13B**).

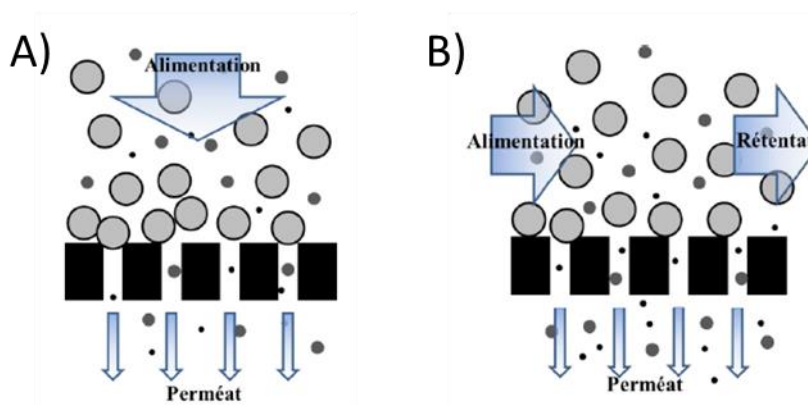


Figure 2.13 : Mode de filtration A) Filtration Frontale B) Filtration tangentielle (issue de (Rey 2017))

En filtration frontale le fluide d'alimentation s'écoule perpendiculairement à la membrane sous l'action de la pression transmembranaire (PTM) qui correspond à la différence de pression appliquée entre le rétentat et le perméat. Cette méthode de filtration conduit à l'accumulation en continu des particules en suspension, générant un dépôt qui réduit rapidement la productivité du procédé. Cela engendre donc des opérations de nettoyage fréquentes.

En filtration tangentielle, le fluide d'alimentation circule en continue de façon parallèle à la membrane grâce à l'action d'un débit imposé et traverse la membrane sous l'action de la PTM. L'avantage de cette méthode est que le dépôt formé lors de la filtration est moins épais que lors du mode frontal, du fait que le rétentat circule de façon tangentielle à la membrane. Cela exerce un rôle de prévention de la formation de colmatage/dépôt, ce qui est très apprécié par les industriels.

4.1.2 Transfert de masse à travers une membrane d'ultrafiltration

Pour caractériser le transfert de masse à travers une membrane poreuse d'ultrafiltration, la loi de convection utilisée est généralement la loi de Darcy. Cette loi décrit le flux de fluide à travers un milieu poreux sous l'effet d'un gradient de pression. Elle est souvent appliquée dans le contexte de la filtration membranaire, où un flux d'eau est appliqué à travers une membrane pour entraîner les solutés à travers celle-ci. La densité de flux traversant la membrane ou flux de perméation J_p est défini par :

$$\mathbf{Eq\ 2.11 : } Jp = Lp \cdot PTM$$

Avec

- Jp le flux de perméation de solvant récupéré lors de la filtration ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
- PTM la pression transmembranaire (Pa) également dénommée ΔP dans la suite de ce travail
- Lp la perméabilité hydraulique de la membrane ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$)

Le flux de perméation peut être défini expérimentalement comme le rapport du débit de liquide de perméat (Qp) passant à travers la membrane par unité de surface membranaire ($S_{membrane}$) :

$$\mathbf{Eq\ 2.12 : } Jp = \frac{Qp}{S_{membrane}}$$

D'autres modèles comme celui de Poiseuille peuvent être utilisés pour caractériser le mécanisme de transport à travers la membrane. Ils permettent de mieux prendre en compte les propriétés structurales des membranes. La membrane est alors considérée comme un milieu poreux composé de pores de formes cylindriques et de tailles identiques, et ainsi la densité de flux d'eau Jw passant à travers la membrane suit la loi de Poiseuille appliquée à un milieu poreux (Daufin, René, et Aimar 1998) :

$$\mathbf{Eq\ 2.13 : } Jw = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot Np}{8 \cdot \eta \cdot e_m} \cdot PTM$$

Avec

- r le rayon des pores (m)
- Np le nombre de pores par unité de surface (pores/ m^2)
- η la viscosité dynamique du fluide (Pa.s)
- e_m l'épaisseur apparente de la membrane (m)

Lorsque la solution d'alimentation se concentre du fait de la présence des substances retenues par la membrane, le flux convectif à travers la membrane, appelé flux de perméation (Jp) est alors plus faible que le flux de perméation en eau ultrapure (Jw) (**Figure 2.14**). Ainsi, à une PTM fixée, une baisse du flux de perméation est très souvent observée lors d'une filtration. Cette diminution du flux provient de deux phénomènes bien étudiés dans le domaine de la filtration : la polarisation de concentration et le colmatage (Bacchin et al. 2002; Elimelech et Bhattacharjee 1998).

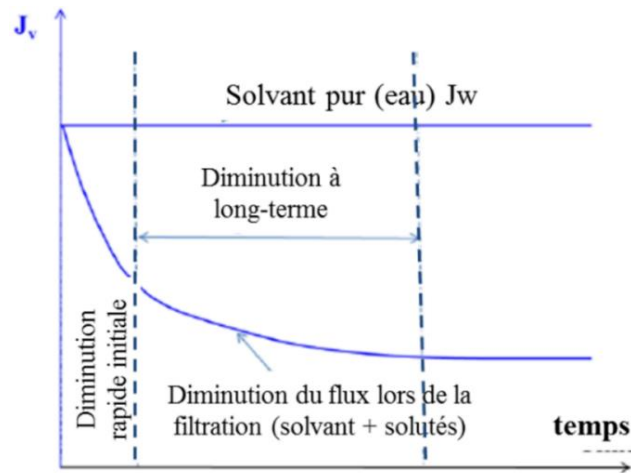


Figure 2.14 : Comparaison du flux de perméation J_w en eau ultrapure et en solution réelle. Courbe de flux de perméation obtenu en fonction du temps de filtration pour une PTM imposée. (issue de Viguié-Simon 1999).

Avant chaque expérience de filtration, la perméabilité à l'eau ultra pure des membranes est mesurée. En effet, celle-ci peut varier en fonction de divers facteurs tels que la taille des pores de la membrane, sa composition, son épaisseur et les conditions de fonctionnement. Par conséquent, il est recommandé de mener plusieurs tests et de contrôler attentivement les conditions expérimentales pour obtenir des résultats précis et fiables. L'équation 1.3 devient alors :

$$\text{Eq 2.14 : } J_w = L_p w . PTM = \frac{1}{\eta . R_m} . PTM$$

avec R_m la résistance hydraulique de la membrane (m^{-1}).

4.1.3 Sélectivité de la membrane

L'efficacité de la membrane à retenir certaines substances ou soluté d'une suspension est déterminée par sa sélectivité. Cette sélectivité peut provenir de différents paramètres tels que la taille des pores, la composition de la suspension à filtrer, la charge de surface, et la formation d'un dépôt. La sélectivité de la membrane est déterminée par le taux de rejet (TR) de la substance concernée, par l'expression suivante :

$$\text{Eq 2.15 : } TR = \left(1 - \frac{C_p}{C_b}\right) . 100\%$$

Avec C_p et C_b la concentration de la substance respectivement dans le perméat et l'alimentation (en $kg.m^{-3}$).

4.1.4 Couche de polarisation de concentration

Lors de la filtration d'une suspension ou d'une solution, sous l'effet du flux convectif à travers la membrane, les particules ou solutés vont s'accumuler à la surface de la membrane. Cela entraîne une augmentation de la concentration (C_m) à la surface de la membrane qui est supérieure à la concentration initiale de la suspension ou solution. Cette augmentation de la concentration à la surface de la membrane prend la forme d'un gradient de concentration, avec une concentration qui diminue en s'éloignant de la membrane. Ce gradient de concentration induit une diffusion depuis la membrane vers le reste de la solution (1^{ère} loi de Fick) (**Figure 2.15**). Ce phénomène est donc appelé polarisation de concentration, il peut intervenir très rapidement, dès le début de la filtration, induisant une baisse du flux de perméation. Après un certain temps de filtration, un régime stationnaire peut être atteint.

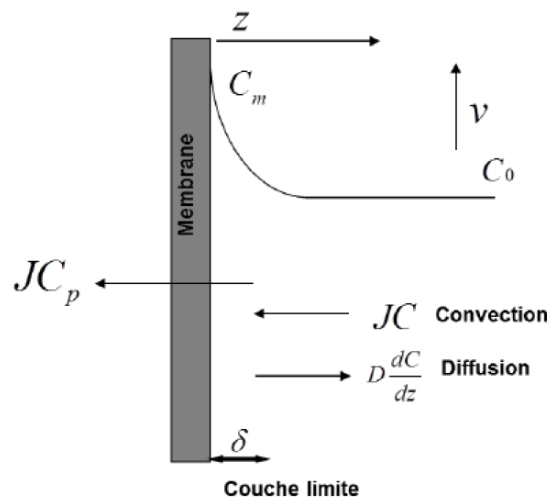


Figure 2.15 : profils de concentration lors de la formation de la polarisation de concentration en régime stationnaire (issue de Rey 2017)

L'équilibre concernant la solution ou suspension lors du procédé de filtration peut donc s'exprimer de la façon suivante :

$$\text{Eq 2.16 : } J \cdot C(z) - D \cdot \frac{dC}{dz} = J \cdot C_p$$

Avec

- z la distance au-dessus de la membrane (m)
- $C(z)$ la concentration de la solution dans la couche limite ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- D le coefficient de diffusion de la solution ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- C_p la concentration de la solution dans le perméat ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Cette relation est appelée « le modèle du film » et représente le modèle le plus simple et le plus employé, ayant été développé dans les années 1960 (Michaels et Bixler 1968). Ce modèle peut être simplifié en régime stationnaire, avec δ (m) l'épaisseur de la couche limite de polarisation, ce qui donne les conditions limites suivantes :

$$z = 0 \rightarrow C(z) = C_m$$

$$z = \delta \rightarrow C(z) = C_b$$

Ce qui donne le modèle suivant :

$$\text{Eq 2.17 : } J = \frac{D}{\delta} \cdot \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) = M \cdot \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right)$$

Avec $M = D/\delta$ le coefficient de transfert de masse (m.s^{-1}). En rétention totale, l'expression peut être simplifiée suivant :

$$\text{Eq 2.18 : } J = M \cdot \ln \left(\frac{C_m}{C_b} \right)$$

4.1.5 Mécanisme de colmatage

L'accumulation de matière à la surface des membranes peut donc engendrer deux phénomènes : la polarisation de concentration et le colmatage. Généralement ces deux phénomènes sont désignés par le nom générique de colmatage et sont composés d'un dépôt non désiré (par les industriels) à la surface de la membrane ou dans les pores, de particules en suspension, dissoutes ou chimiquement générées lors du procédé.

Il existe différents mécanismes de colmatage qui peuvent être interne ou externe (El Rayess et al. 2012). Le colmatage interne apparaît lorsque les pores de la membrane sont obstrués en interne ou de diamètre restreint, le colmatage externe lorsque la surface externe de la membrane et des pores sont bouchés, entraînant une augmentation de l'épaisseur effective de la membrane (Tracey et Davis 1994). Ainsi, le colmatage des membranes peut avoir des répercussions sur la perméabilité de la membrane et la transmission de la suspension/solution.

Quatre principaux mécanismes de colmatage sont représentés sur la **Figure 2.16** (El Rayess et al. 2012; Hermia 1985; Shirato, Aragaki, et Iritani 1979) :

- Le blocage complet apparait lorsque les pores de la membrane sont obstrués par des particules de diamètre similaire ou plus important que celui des pores, empêchant le passage de n'importe quelle matière (**Figure 2.16a**).
- Lors d'un blocage standard, les particules sont directement agglomérées à la surface des pores lorsqu'elles les atteignent, contribuant ainsi au blocage et à l'accumulation d'autres particules, comme l'illustre la **Figure 2.16b**).
- Le blocage intermédiaire arrive lorsque le diamètre des pores est restreint par l'accumulation de particules de plus petit diamètre à l'intérieur de ceux-ci. Ce phénomène découle de l'adsorption directe des particules (**Figure 2.16c**).
- Formation de colmatage : dans cette configuration, les particules sont agglomérées à la surface de la membrane, sans entrer à l'intérieur des pores. La couche qui se forme contribue à la couche limite de résistance (**Figure 2.16d**).

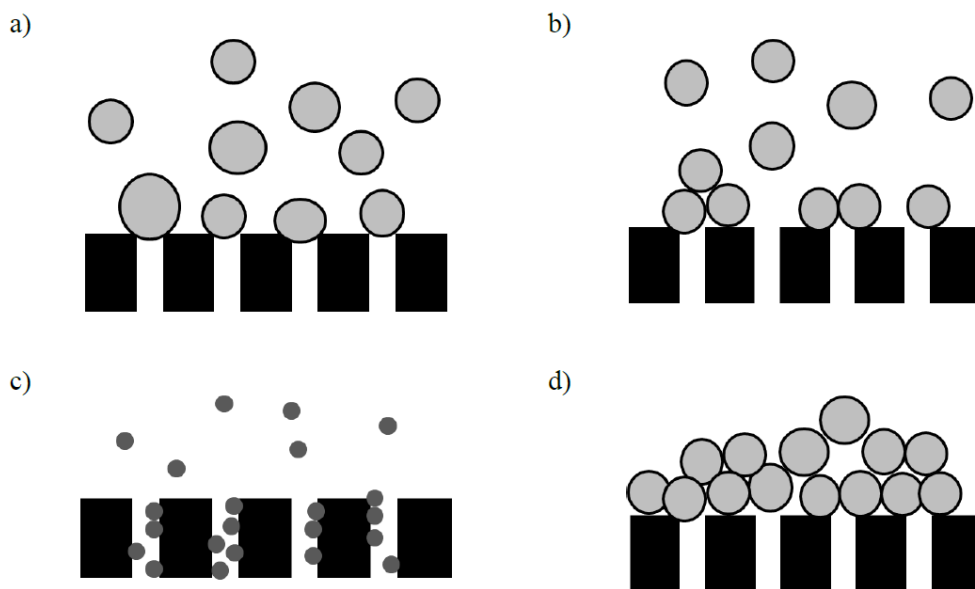


Figure 2.16 : Présentation des différents mécanismes de colmatage (Bowen, Calvo, et Hernández 1995; El Rayess et al. 2012). a) Le blocage complet, b) le blocage standard, c) le blocage intermédiaire et d) formation du colmatage

La compréhension des mécanismes de colmatage fait l'objet de beaucoup d'études puisque ce phénomène diminue la capacité de filtration de procédés, ce qui est généralement non désiré par les industriels. Cependant la formation d'un dépôt concentré formé à la surface de la membrane peut être valorisé en matériaux fonctionnels, c'est ce qui a essayé d'être traité dans cette thèse. Du fait, des enjeux environnementaux actuels plusieurs études se sont intéressées à la compréhension des phénomènes de colmatage pour la filtration de nanocristaux de cellulose.

4.2 Dispositif expérimental du procédé d'ultrafiltration

Pour toutes les filtrations réalisées, le montage suivant est utilisé (**Figure 2.17**). Tout d'abord la suspension à filtrer est mise dans un réservoir sous pression (Millipore) qui est directement relié à la cellule de filtration par des tuyaux (de couleur noire pour éviter les UV). Un capteur de pression (FP 110 FGP Sensor & Instrument) est positionné en amont de la cellule de filtration et permet de connaître la pression transmembranaire imposée. Le perméat est maintenu à pression atmosphérique. Dans la cellule de filtration, sous l'effet de cette différence de pression, la suspension est concentrée au cours du temps et les NCC s'accumulent à la surface de la membrane formant une couche concentrée. Les filtrations sont principalement réalisées en mode frontal. Le perméat est récupéré ensuite dans un bécher placé sur une balance d'une précision à 0.001 g (Precisa 400M) directement reliée à un ordinateur afin de suivre l'évolution de la masse au cours du temps.

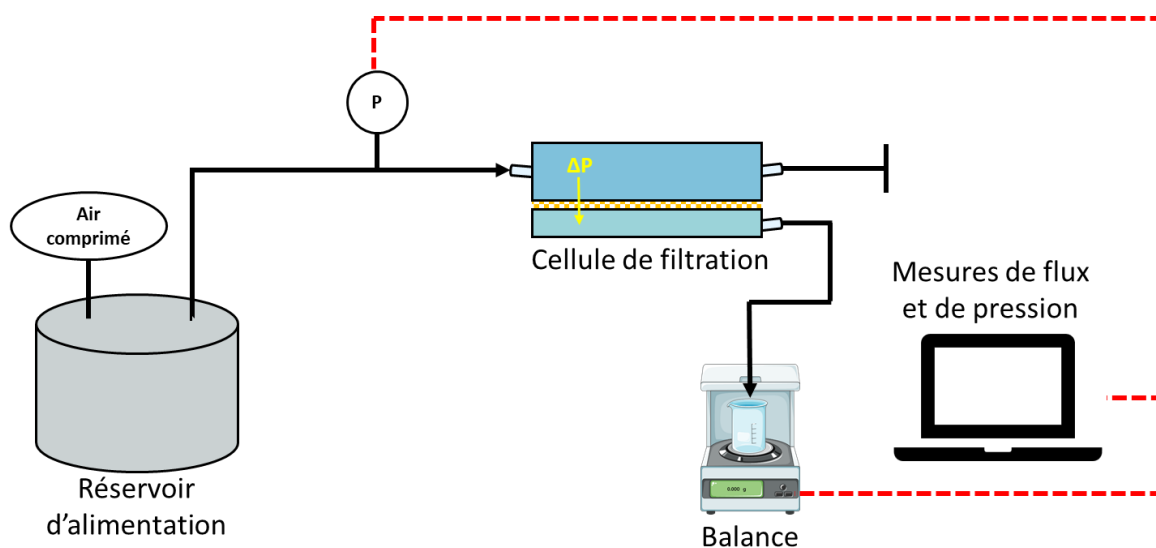


Figure 2.17 : Schéma du dispositif de filtration

4.3 Protocole expérimental de filtration

Toutes les étapes listées ci-dessous sont réalisées dans l'obscurité pour les suspensions qui le nécessitent.

1. Les membranes planes utilisées sont découpées puis placées dans de l'eau distillée au minimum 24h avant la filtration afin d'éliminer le glycérol de conservation présent dessus. Pour les suspensions de NCC dans l'eau, des membrane PES de seuil de coupure de 100 kDa sont utilisées alors que pour

les suspensions de NCC + polymère les membranes utilisées sont à base de PVDF et ont des tailles de pores de 0.2 μm . Les deux types de membranes proviennent de la société Orélis Environnement (France).

2. La membrane est mise en place sur son support dans la cellule de filtration. Le montage présenté sur la **Figure 2.17** est réalisé.
3. Une filtration à l'eau est effectuée (flux à eau) afin de vérifier la présence de fuites éventuelles ou défaut de la membrane.
4. Le circuit est vidé de l'eau et la suspension à filtrer est mise en place.
5. Le perméat est rempli d'eau.
6. La pression transmembranaire est appliquée pour démarrer la filtration ($\Delta P = 1.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). Au même moment le suivi de l'évolution du flux est lancé.
7. Au cours de la filtration la mesure du flux de perméation au cours du temps permet de révéler la présence de fuite ou de dysfonctionnement.
8. Après un temps de filtration donné t_f , la pression transmembranaire est relâchée ($\Delta P = 0 \text{ bar}$). Il est alors possible d'étudier à ce moment les propriétés de relaxation des dépôts concentrés au cours du temps pendant une durée t_r .
9. Dans le cas des suspensions de NCC + polymère, la photopolymérisation UV s'effectue avec une lampe UV (Omniculture S2000, France) avec une longueur d'onde comprise entre 250 nm et 450 nm. Suivant les cellules de filtration utilisées (**Figure 2.17**), la photopolymérisation UV est réalisée soit avec une fibre optique de 5 mm de diamètre soit avec une lame UV irradiant une zone de 1500 x 65 mm. Le temps de photopolymérisation et la puissance imposée dépendent du polymère utilisé.
10. Après l'étape de polymérisation, la suspension est retirée du circuit et le nanocomposite fabriqué est sorti de la cellule de filtration. Il est placé dans une boîte de pétri fermée pour le laisser sécher au minimum 24h.
11. Enfin tout le matériel est nettoyé à l'eau et l'éthanol.

4.4 Cellules de filtration

Toutes les cellules de filtration sont composées de deux parties (**Figure 2.18**). Dans la partie supérieure se trouve le canal de filtration et d'alimentation avec la suspension à filtrer. Ce canal supérieur est séparé de la partie inférieure qui recueille le perméat par un support de membrane poreux métallique (trous d'1 mm espacés de 1.5

mm) sur lequel est positionné la membrane plane qui est alors prise en sandwich entre le support de membrane métallique et le canal supérieur, ce qui permet d'assurer l'étanchéité de la cellule de filtration (**Figure 2.18**).

Les axes x, y et z sont définis comme sur la **Figure 2.18** et Δz caractérisera la distance à la membrane.

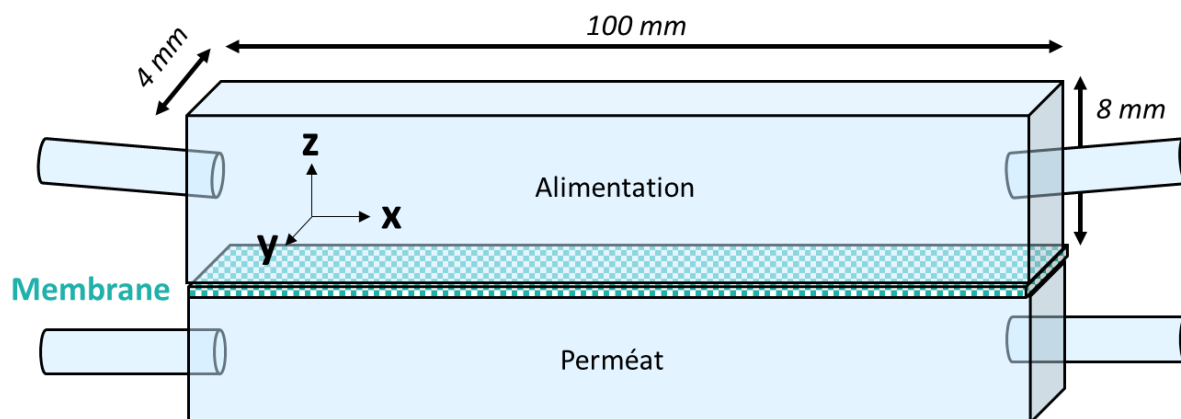


Figure 2.18 : Schéma général des cellules de filtration utilisées

4.4.1 Cellules de filtration de production

Pour la production des nanocomposites, deux cellules de filtrations en téflon ont été réalisées. Le choix s'est porté sur le téflon pour éviter toute adhérence du polymère sur la cellule de filtration après la polymérisation.

La première cellule de filtration avait été réalisée avant que j'arrive au laboratoire. Cette cellule possède un canal d'alimentation qui mesure $100 \times 4 \times 8 \text{ mm}^3$ ($L \times l \times h$) avec sur la partie supérieure un hublot rond en quartz permettant l'irradiation des UV provenant de la fibre optique (**Figure 2.19**). Ainsi, la photopolymérisation UV s'effectue uniquement au centre de la cellule sur environ 2 cm. Avec cette cellule de filtration, les nanocomposites produits après réticulation UV et séchage en boîte de Petri fermée pour ralentir le temps de séchage et obtenir une structuration un peu mieux contrôlée, ont des dimensions typiques de l'ordre de $20 \times 3.5 \times 7 \text{ mm}^3$ ($L \times l \times h$). Ces nanocomposites seront appelés par la suite nanocomposites 8 mm (**Figure 2.19A**).

La seconde cellule a été développée durant la thèse (**Figure 2.19**) avec l'aide du service technique du laboratoire. L'objectif de cette cellule est d'obtenir des échantillons de nanocomposites de plus grandes dimensions pour pouvoir étudier leurs propriétés spécifiques. Pour permettre la photopolymérisation sur toute la longueur du canal, un

verre en quartz de 100 mm de long a été positionné dans le canal d'alimentation. La photopolymérisation est réalisée avec une lame UV (65 x 1500 mm²) (Poly Dispensing Systems) qui permet d'irradier l'ensemble de la cellule de filtration. De plus, cette cellule mesure seulement 1 mm d'épaisseur, pour éviter à avoir à couper la partie supérieure du dépôt formant le surnageant de la suspension initiale. Ainsi, les dimensions typiques des nanocomposites obtenus après réticulation et séchage sont alors de 100 x 3.5 x 0.7 mm³ (L x l x h). Ces nanocomposites seront appelés par la suite nanocomposites 1 mm (**Figure 2.19B**).

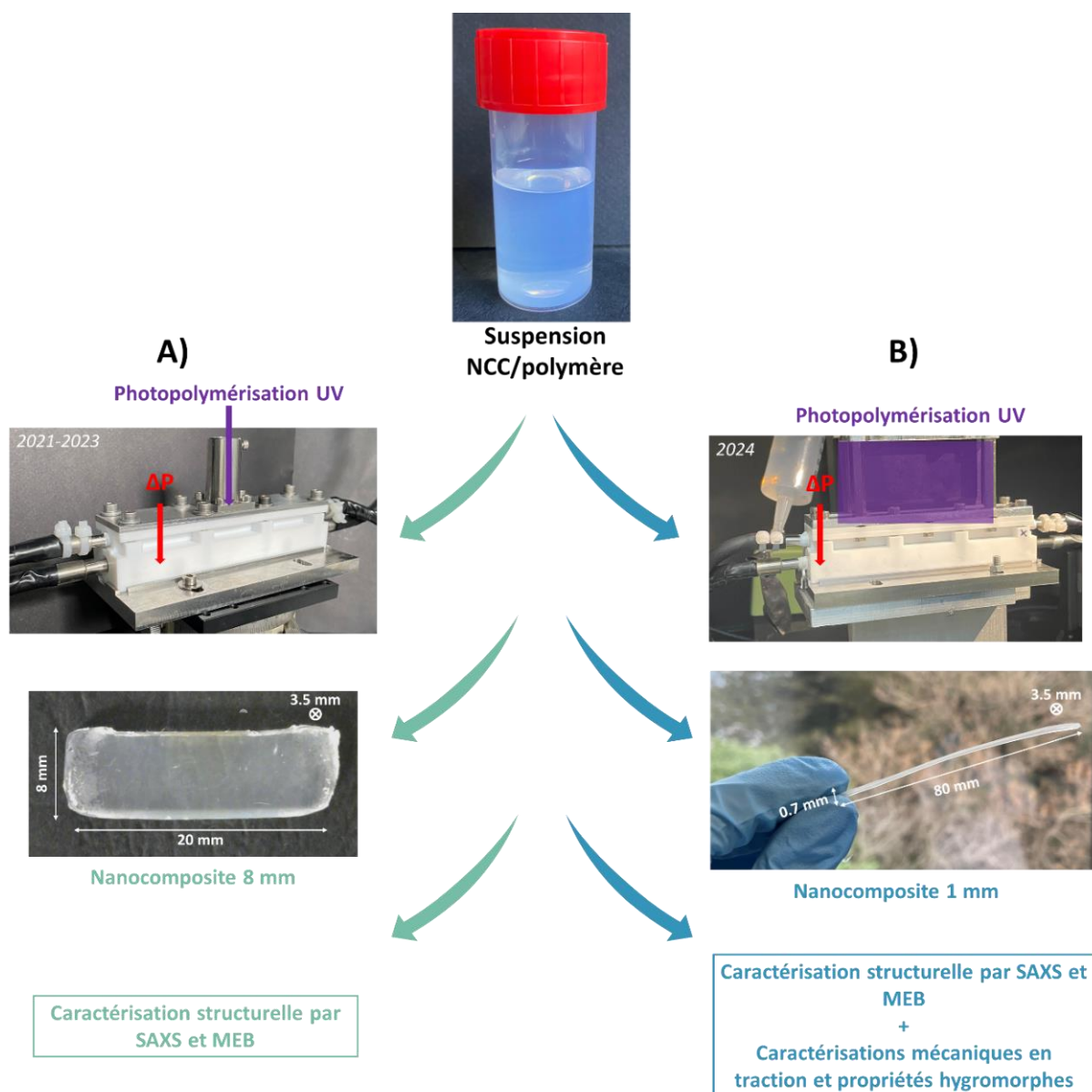


Figure 2.19 : Schéma représentant la fabrication des différents nanocomposites. A) la cellule de filtration permettant la fabrication de nanocomposites de 8 mm, B) la cellule de filtration permettant la fabrication de nanocomposites de 1 mm.

4.4.2 Cellules de filtration pour les expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

Les cellules de filtrations développées au laboratoire pour faire des observation par SAXS sont composées de polycarbonate transparent similaire à celui décrit dans les articles précédents (Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Dufresne, et al. 2019; Semeraro et al. 2020; Metilli et al. 2023) (Figure 2.20). Elles consistent en un canal rectangulaire mesurant $100 \times 4 \times 8 \text{ mm}^3$ (L x l x h).

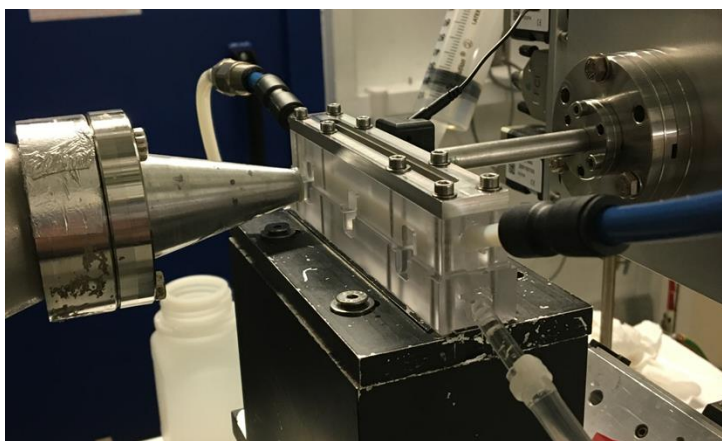


Figure 2.20 : Image de la cellule de filtration développée pour la filtration sous SAXS *in situ*

4.4.3 Cellules de filtration pour les expériences de diffusion de lumière aux petits angles (SALS)

Les cellules de filtrations développées au laboratoire pour faire des observations par SALS (**Figure 2.21**), sont fabriquées quant à elles en poly(méthacrylate de méthyle) avec une dimension de canal similaire aux cellules développées pour les mesures SAXS.

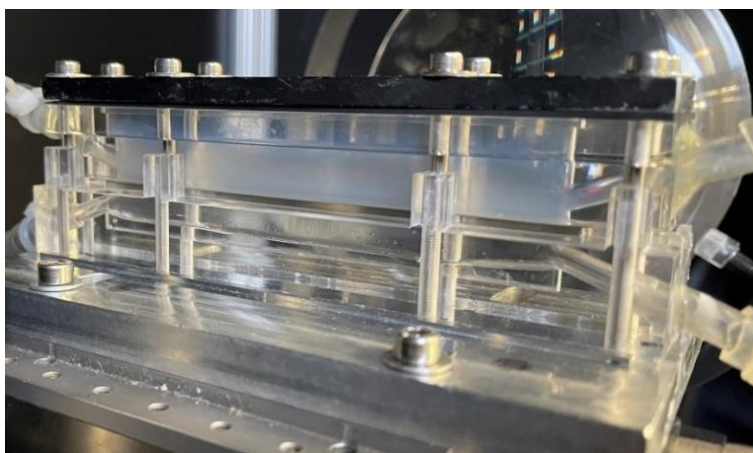


Figure 2.21 : Image de la cellule de filtration développée pour la filtration sous SALS *in situ*

5 Caractérisations structurales *in situ* et *ex situ*

5.1 Expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

5.1.1 Principe du rayonnement synchrotron

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique, similaire à la lumière visible, mais situés à une longueur d'onde invisible, entre les rayons ultraviolets et les rayons gamma. La majorité des rayons X possèdent une longueur d'onde entre 0.01 et 10 nm, ce qui correspond aux distances entre les atomes (**Figure 2.22**). Cela rend les rayons X particulièrement adaptés pour l'étude des structures atomiques.

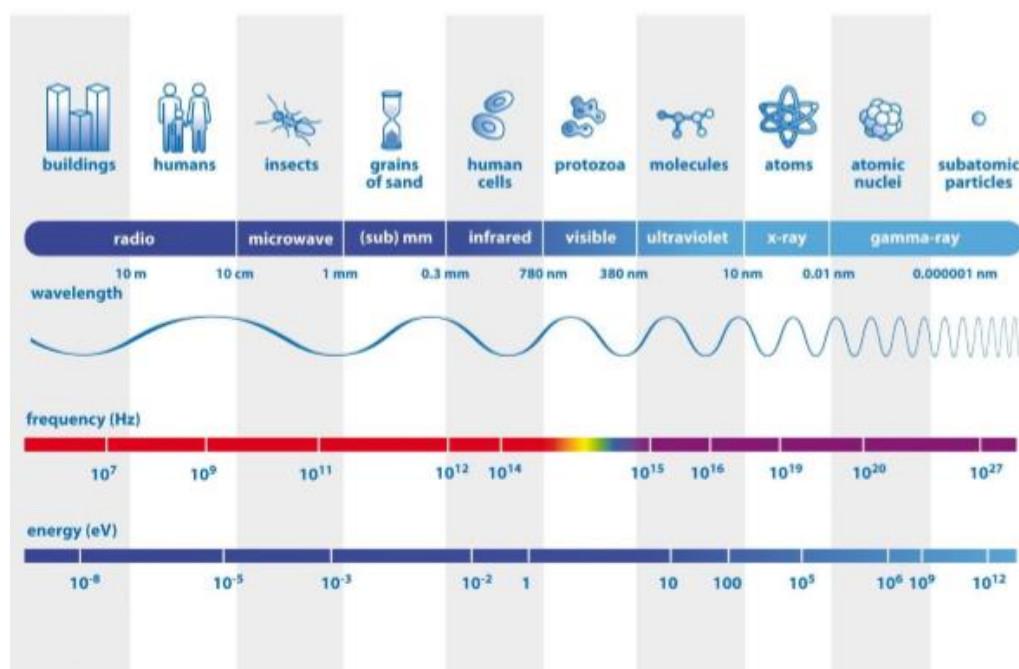


Figure 2.22 : Spectre de lumière avec les longueurs d'onde associées.

Les rayons X sont largement utilisés en imagerie médicale en raison de leur capacité à pénétrer les matériaux et à être absorbés par les parties du corps à forte densité électronique, comme les os. Les rayons X synchrotron, quant à eux, sont cent milliards de fois plus puissants que ceux utilisés en médecine.

L'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) produit des rayons X à haute énergie, appelés « hard X rays ». Les rayons X synchrotron possèdent une énergie comprise entre 10 et 120 keV, et ont une longueur d'onde de 0.10 à 0.01 nm. Les propriétés spécifiques des rayons X synchrotron en font un outil de mesures *in situ* permettant une grande variété d'analyses en temps réel au cours des expériences.

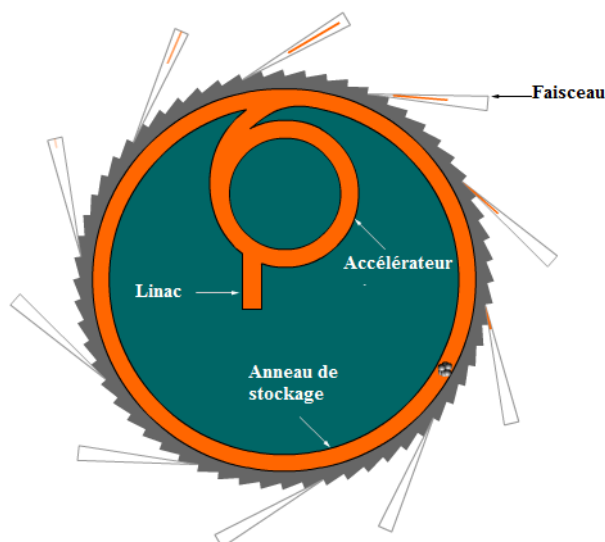


Figure 2.23 : Explication du fonctionnement du synchrotron (source : www.esrf.eu)

Les électrons sont émis dans le Linac, puis transférés à l'anneau d'accélération (**Figure 2.23**). Ils y sont accélérés jusqu'à atteindre une énergie de 6 GeV, puis injectés dans l'anneau de stockage où ils circulent à énergie constante pendant plusieurs heures. À chaque passage des électrons à travers un onduleur, un dispositif composé d'une série d'aimants alternés, ils émettent un faisceau de rayons X dirigé vers les cabines d'expérience.

5.1.2 Principe théorique du SAXS

Les deux interactions principales entre les rayons X et la matière sont l'absorption et la diffusion. Il peut y avoir perte d'énergie, ou non, lors de la diffusion, selon si la radiation diffusée présente la même longueur d'onde que l'onde incidente, tel que lors de la diffusion de Compton (diffusion inélastique), ou si les deux radiations ont la même longueur d'onde, tel que pour la diffusion de Rayleigh ou Thomson (diffusion élastique) (Hubbell et O/verbo/ 1979).

La diffusion de rayons X aux petits angles, en anglais small-angle X ray scattering (SAXS), est basée sur la diffusion élastique qui est souvent exploitée pour analyser la microstructure et la dynamique en état transitoire d'un matériau et des systèmes reliés.

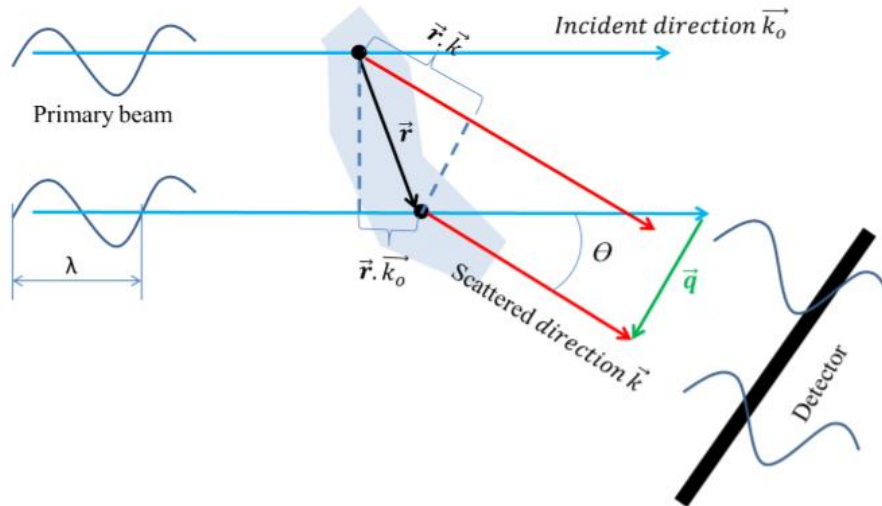


Figure 2.24 : Représentation d'une diffusion élastique (Rey 2017).

Lorsque les rayons X frappent les atomes, des électrons vont se libérer car l'énergie délivrée par le faisceau est bien plus importante que l'énergie de liaison d'un atome, et ils deviennent la source de l'onde diffusée. Chaque électron va diffuser une onde qui produit un spectre d'interférence sur le détecteur, comme le montre la **Figure 2.24**. Comme les électrons proviennent de positions différentes, ils atteignent le détecteur avec un certain retard les uns par rapport aux autres en empruntant des chemins différents. La différence de chemin L peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\text{Eq 2.19 : } L = -\vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)$$

avec \vec{k}_0 et \vec{k} les vecteurs unitaires indiquant respectivement la direction incidente et diffusée.

Le retard de phase s'exprime de la façon suivante :

$$\text{Eq 2.20 : } \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} L = -\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = -\vec{q} \cdot \vec{r}$$

$$\text{Avec Eq 2.21 : } \vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k} - \vec{k}_0)$$

$$\text{Eq 2.22 : } q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Plusieurs appellations définissent q dans la littérature, comme « longueur de vecteur de diffusion », ou « moment de transfert » ou « vecteur d'onde ». La dimension de q est en nm^{-1} , ce qui explique que le spectre de diffusion soit généralement appelé « structure dans l'espace inverse ».

5.1.2.1 Facteur de forme

La diffusion d'une particule peut être expliquée grâce au spectre d'interférence produit par toutes les ondes envoyées au détecteur depuis les électrons ou atomes à l'intérieur de la particule. Le spectre diffusé correspondant à un échantillon peut être simplement décrit en termes d'espace inverse. Si la densité électronique d'une particule en un point défini par le vecteur \vec{r} est désignée par $\rho_1(\vec{r})$, l'amplitude de la diffusion locale $A_1(q)$ est la somme de tous les électrons individuels et leur décalage correspondant noté $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ (Guinier et Fournet 1955; Brumberger 1994).

$$\text{Eq 2.23 : } A_1(q) = \int_V \rho_1(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \cdot d\vec{r}$$

Cette relation est la transformée de Fourier de la densité d'un électron. Plus les électrons sont présents dans le volume de l'échantillon, plus il y aura d'ondes diffusées.

Les ondes diffusées sont cohérentes, ce qui indique que les amplitudes des ondes sont ajoutées les unes aux autres. L'intensité est donc obtenue par le carré de la valeur absolue de la somme des amplitudes, $A_1(q)$. Par exemple, pour une particule de volume V_1 dotée d'un électron de densité ρ_1 , l'intensité totale diffusée est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Eq 2.24 : } I_1 = |A_1(q)|^2 = \rho_1^2 \cdot V_1^2 \cdot P(q)$$

où $P(q)$ est le facteur de forme de la particule.

En pratique, plusieurs particules sont illuminées au même moment. Le spectre de diffusion observé correspond au facteur de forme d'une seule particule si toutes les particules possèdent la même forme et la même taille, dans le cas d'un échantillon monodisperse, et si les particules sont assez éloignées les unes des autres (échantillon dilué) (Glatter et Krakty 1982; Narayanan 2008).

Pour un échantillon dilué, l'interaction interparticulaire peut être négligée, l'intensité diffusée dépend donc uniquement de la forme et de la taille des particules. Dans le cas particulier d'une sphère de rayon R , d'une densité uniforme, l'intensité diffusée est donnée par Rayleigh (Glatter et Krakty 1982) :

$$\text{Eq 2.25 : } I_1(q) = \rho_1^2 \cdot V_1^2 \cdot \left[3 \cdot \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2$$

Le facteur de forme s'exprime alors de la façon suivante :

$$\text{Eq 2.26 : } P(q) = \left[3 \cdot \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2$$

5.1.2.2 Facteur de structure

Quand un système de particules se concentre, les particules se rapprochent les unes des autres et la distance interparticulaire est alors du même ordre de grandeur que les distances à l'intérieur des particules. Le spectre d'interférence contient les diffusions provenant des particules voisines. Ce spectre d'interférences additionnelles multiplié au facteur de forme d'une seule particule est appelé le facteur de structure (**Figure 2.25**). Dans le cas particulier de particules sphériques et monodisperses, avec des interactions interparticulaires identiques, l'intensité diffusée peut être séparée en deux termes, comme montré dans l'équation suivante (Lindner et Zemb 2002) :

$$\text{Eq 2.27 : } S(q) = 1 + \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle N$$

où N est le nombre de particules, \vec{r}_i et \vec{r}_j la position des particules i et j.

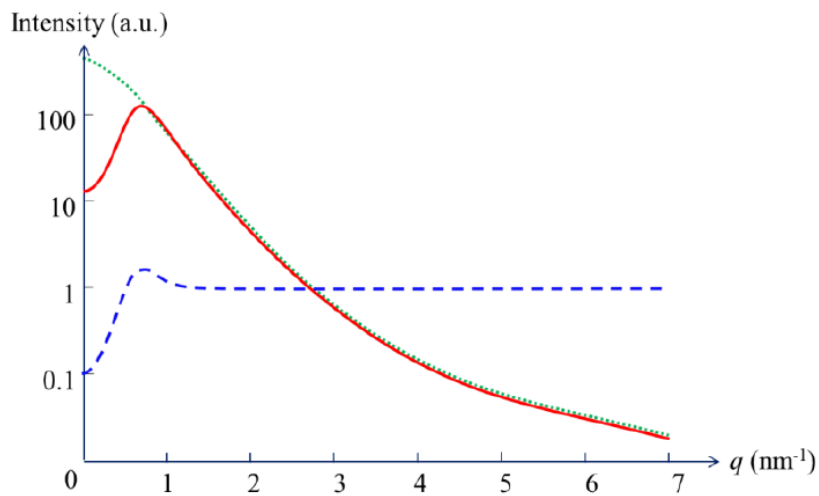


Figure 2.25 : Profil obtenu par SAXS (courbe rouge) d'une dispersion concentrée de particules ; courbe verte : facteur de forme d'une seule particule ; courbe bleue : facteur de structure des particules environnantes.

Dans le profil obtenu par SAXS, les effets de structure commencent à être visibles pour de faibles valeurs de q grâce à la formation d'une onde additionnelle, et lorsque $q \rightarrow \infty$, $S(q) = 1$.

5.1.2.3 Intensité diffusée

Le spectre de diffusion d'un échantillon est le résultat de toutes les ondes diffusées par les particules de celui-ci. Il est aussi bien influencé par l'interaction des particules

entre elles, que par le milieu les contenant. Les particules contenues dans le milieu doivent avoir une densité d'électron différente de celle du milieu pour pouvoir être visibles dans le spectre de diffusion. Plus la différence de densité d'électrons entre les particules et le milieu est forte, plus la visibilité de celles-ci sera importante. Si la densité est la même pour les deux phases, les particules ne peuvent pas être distinguées dans le spectre de diffusion. Pour un échantillon monodisperse, l'équation précédente s'écrit de la façon suivante :

$$\text{Eq 2.28 : } I(q) = N \cdot \Delta\rho^2 \cdot V_1^2 \cdot P(q) \cdot S(q)$$

où $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_m$, appelé « contraste », représente la différence de densité d'électrons entre les particules et le milieu. Ainsi, pour un système particule-solvant défini à de fortes valeurs de q , où $S(q) = 1$, l'intensité diffusée est proportionnelle au nombre de particules par unité de volume.

5.1.3 Principe expérimentale du SAXS

Les mesures de SAXS ont été faites à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), sur la ligne ID02 TRUSAXS (Narayanan et al. 2022). La **Figure 2.26** présente le fonctionnement de la ligne ID02. Le faisceau de rayons X, avec un flux de photons et une faible divergence est produit par une source ondulatoire. La ligne est composée de plusieurs optiques, dont un monochromateur refroidi à l'azote liquide, suivi d'un miroir toroïdal (**Figure 2.26**). Le dispositif SAXS est constitué de plusieurs fentes : une fente est positionnée avant le monochromateur situé à 29 m, deux fentes entourent le diaphragme à 50 m après le miroir, et deux fentes sont destinées au guidage du faisceau, à 65 m avant d'atteindre l'échantillon.

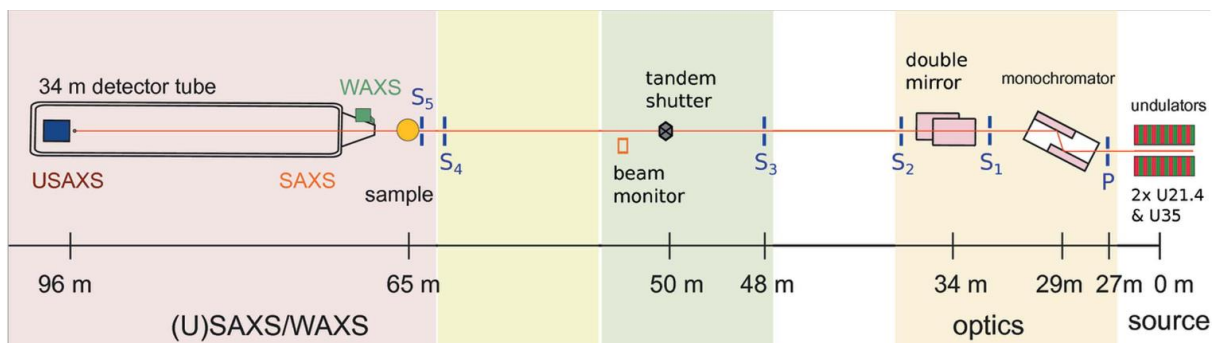


Figure 2.26 : Schéma de la ligne ID02 de l'ESRF (Narayanan et al. 2022)

L'échantillon est positionné à 65 m de l'entrée de la ligne. Le détecteur est placé sur un chariot qui peut être déplacé à l'intérieur des 31 m du tube. La distance entre l'échantillon et le détecteur peut varier de 0.8 m à 31 m, couvrant ainsi une large gamme de vecteurs d'onde q , allant de 1.10^{-3} à 8 nm^{-1} . La divergence du faisceau est de $20 \times 40 \text{ } \mu\text{rad}$ et la taille standard est de $20 \times 400 \text{ } \mu\text{m}^2$, respectivement verticalement et horizontalement, et la longueur d'onde standard est de 0.1 nm, bien que des valeurs comprises entre 0.073 et 0.16 nm soient accessibles. La résolution du vecteur d'onde q limitée par la divergence du faisceau ($5 \text{ } \mu\text{rad}$) et la taille ($30 \text{ } \mu\text{m}$) est de $5.10^{-4} \text{ nm}^{-1}$. La plus petite valeur du vecteur d'onde q calculable pour une distance de 1 m est également limitée par le détecteur et la diffusion parasite d'environ $6.10^{-3} \text{ nm}^{-1}$. Le détecteur SAXS utilisé est un détecteur de haute résolution le EIGER2-4M (Dectris).

Les données brutes 2D obtenues sont d'abord corrigées pour rassembler toutes les parties du détecteur. Ensuite, l'intensité des pixels est normalisée pour obtenir l'intensité diffusée absolue, notée I_m :

$$\text{Eq 2.29 : } I_m = \frac{1}{T_s} \frac{1}{t_s} \frac{\Delta I_s}{I_i} \frac{1}{\Delta \Omega}$$

Avec

- I_i Le flux incident
- T_s la transmission de l'échantillon
- t_s l'épaisseur de l'échantillon
- ΔI_s l'intensité des pixels corrigée
- $\Delta \Omega$ l'angle solide défini par un pixel

Avec la soustraction du signal de « fond » provenant du contenant de l'échantillon et du solvant, l'intensité absolue diffusée par l'échantillon est obtenue. Le spectre 2D de diffusion normalisée obtenu est ensuite moyenné pour obtenir une courbe 1D.

Dans notre cas, les échantillons ont été analysés à température ambiante, en utilisant une longueur d'onde $\lambda = 0.095 \text{ nm}$ à une énergie de l'ordre de 12.232 keV et avec une distance entre l'échantillon et le détecteur variant entre 1.5 et 10 m, correspondant à une gamme q de 0.02 à 2 nm^{-1} . La mesure a été effectuée à l'aide d'un dispositif de collimation à trou d'épingle disponible sur la ligne ID02, avec une section transversale du faisceau (FWHM) d'environ $26.4 \text{ } \mu\text{m}$ verticalement et $56.2 \text{ } \mu\text{m}$ horizontalement à la position de l'échantillon.

5.1.4 Mesures SAXS in situ couplées à la filtration

La cellule de filtration présentée dans la partie 3.3.2, est positionnée à l'emplacement de l'échantillon. La cellule est montée sur une platine motorisée, ce qui permet son déplacement devant le faisceau de rayons X. Il est alors possible d'obtenir des spectres de diffusion à différentes distances de la surface de la membrane, pour déterminer la concentration et l'organisation structurale des suspensions à différentes positions le long de la membrane pendant la filtration. Tous les dispositifs décrits dans la partie 3.1 ont été installés dans la cabine expérimentale. La photographie du dispositif expérimental et de la cellule de filtration SAXS sont présentées sur la **Figure 2.27**.

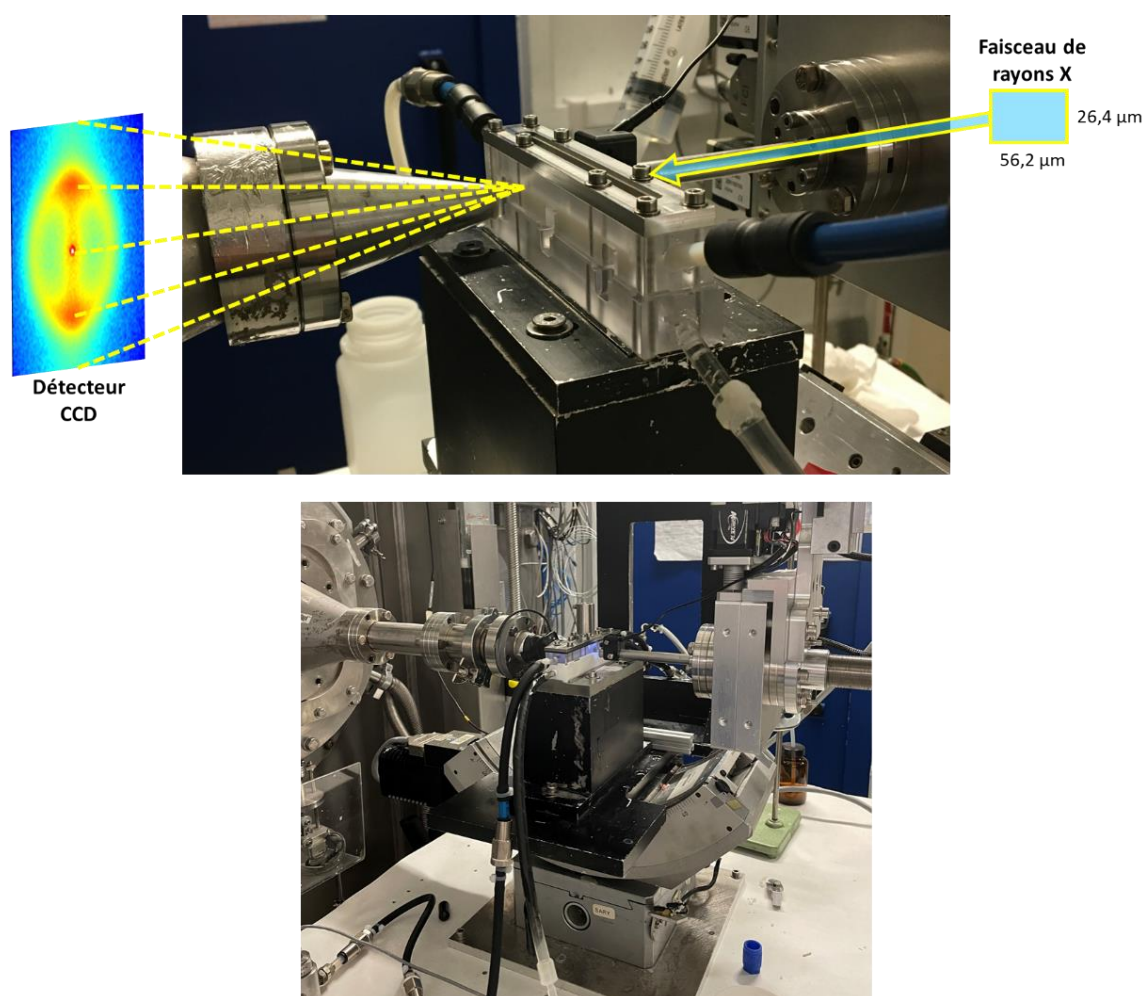


Figure 2.27 : Images des mesures de filtration sous SAXS in situ

Dans cette étude, l'organisation structurale de suspensions colloïdales au voisinage de la surface de la membrane sera étudiée. Cette organisation structurale sera notamment caractérisée par la distance interparticulaire entre particules, l'orientation des particules et le niveau de concentration locale. Une platine rotative est utilisée pour

aligner le faisceau incident parallèlement à la surface de la membrane. Pour sonder la structure à différentes positions verticales z , une table de translation verticale est utilisée. Dans un premier temps, la position de la membrane le long de l'axe z doit être déterminée. La **Figure 2.28** présente un schéma de la cellule vue de côté ainsi que l'évolution de l'intensité transmise en fonction de la distance z dans la cellule. Le déplacement de la cellule de filtration devant le faisceau de RX est assuré par une table micrométrique de précision.

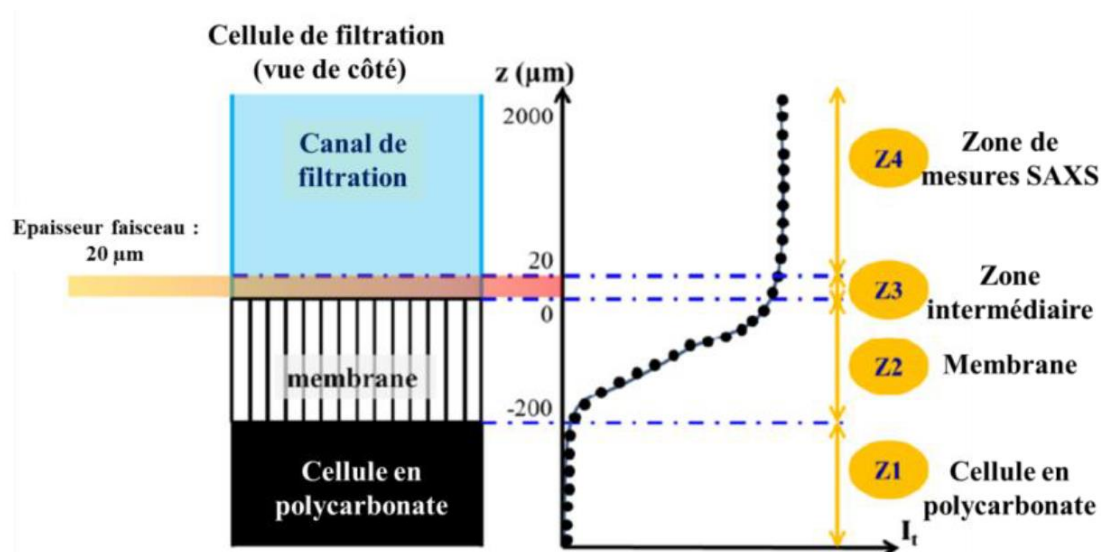


Figure 2.28 : Evolution de l'intensité transmise en fonction de la distance z dans la cellule de filtration (Rey 2017)

La première zone (Z1) correspond à la pièce en polycarbonate et au support de membrane en métal sous la membrane, où les rayons X sont complètement absorbés. L'interface entre cette zone et la suivante, qui correspond à la membrane (Z2), est définie par l'augmentation de l'intensité, et les rayons passent à travers la matière poreuse de la membrane. La zone 3 est une zone intermédiaire au-dessus de la membrane dans laquelle le signal est perturbé, et enfin la dernière zone (Z4) est définie sur une plage de distance dans laquelle l'intensité transmise ne montre aucune influence de la membrane, et transmet ainsi une intensité de valeur constante. La plage de mesure est définie dans cette zone, de 25 μm à 2000 μm au-dessus de la surface de la membrane. L'exploitation des mesures SAXS est présentée en section 5.3.

5.1.5 Mesures SAXS statiques sur des suspensions

Pour l'analyse des suspensions liquides, deux options ont été possibles selon la quantité disponible de suspension. Dans le cas où il y avait peu de suspension disponible (<5 ml), ces dernières étaient placées dans des capillaires en quartz de diamètre de 1 à 2 mm. Une fois les capillaires remplis, ils sont placés sur un support (**Figure 2.29A**), lui-même placé de façon à ce que le faisceau arrive face aux capillaires. Ensuite, 10 spectres sont mesurés au même endroit dans chacun des capillaires. Enfin, dans le cas où il y avait suffisamment de suspension (>5ml). Les suspensions sont injectées avec une seringue dans une cellule « flow-through cell » qui est composée d'un capillaire en quartz de 2 mm de diamètre fixe (**Figure 2.29B**).

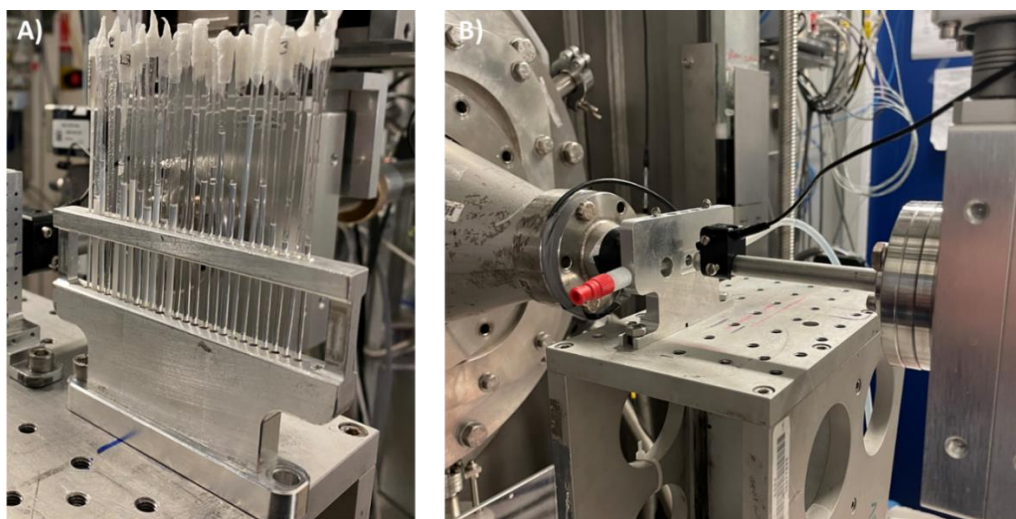


Figure 2.29 : Mesures de SAXS in situ en statique : A) capillaires de suspensions, B) capillaires dans le « flow-through cell »

5.1.6 Mesure SAXS sur les nanocomposites

Dans le cas des nanocomposites, ces derniers sont placés sur un support imprimé en 3D au LRP et sont placés perpendiculairement au faisceau incident qui les traverse (**Figure 2.30**). Au cours des expériences, le faisceau de rayons X est dirigé le long de la direction x perpendiculaire aux nanocomposites de dimensions $20 \times 6 \times 3 \text{ mm}^3$ (largeur \times hauteur \times épaisseur). Les diagrammes SAXS sont enregistrés tous les $25 \text{ }\mu\text{m}$ sur toute la hauteur du nanocomposite. Le diagramme SAXS mesuré dans le dépôt concentré le plus intense (avant la diminution de l'intensité) est considéré comme le point le plus proche de la membrane (z_0). Nous avons donc défini cette position z_0 comme l'origine à $z = 25 \text{ }\mu\text{m}$, correspondant à la distance minimale au-delà de laquelle les données SAXS peuvent être utilisées. Un profil vertical est mesuré pour chacun des différents nanocomposites.

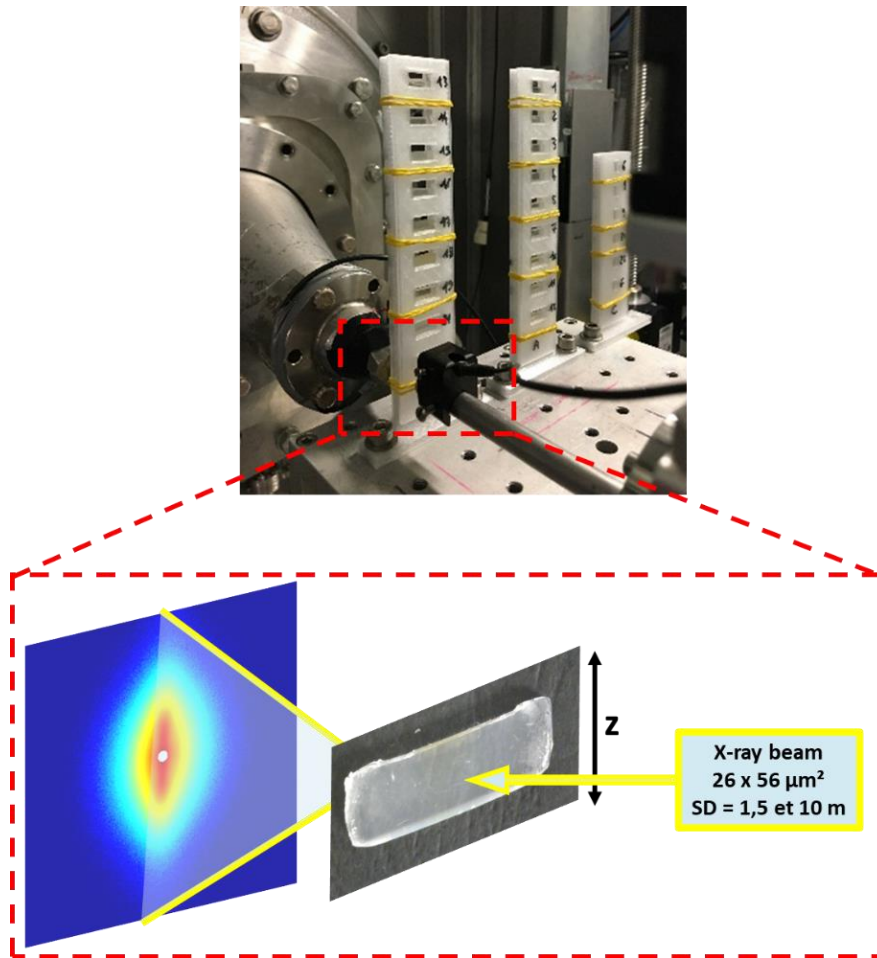


Figure 2.30 : Mesures SAXS sur les nanocomposites 8 mm.

5.1.7 Mesures SAXS des nanocomposites sous traction

Des mesures sous traction et SAXS *in situ* ont été effectuées pour la première fois sur les nanocomposites afin de pouvoir relier l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux avec l'évolution de leur structure. Pour ces mesures, les nanocomposites utilisés sont les nanocomposites 1 mm. Une machine de traction a été spécialement conçue pour pouvoir coupler la mesure de structure par SAXS et la mesure de traction avec l'équipe technique du LRP. La machine est présentée sur la **Figure 2.31**. La machine de traction est composée d'un moteur pas à pas et d'un capteur de force en S de 100 N avec une précision de 0.1 % (KD40s 100N). La course maximum de la machine de traction est de l'ordre d'une dizaine de cm, variant suivant la taille initiale des échantillons. Les pièces pour la stabilité et la rigidité de la machine ont été usinées en aluminium. Toutes les autres pièces ont été imprimées en 3D en ABS. Pour le contrôle de la machine de traction, une carte électronique Arduino est contrôlée par un logiciel développé sous LabVIEW.

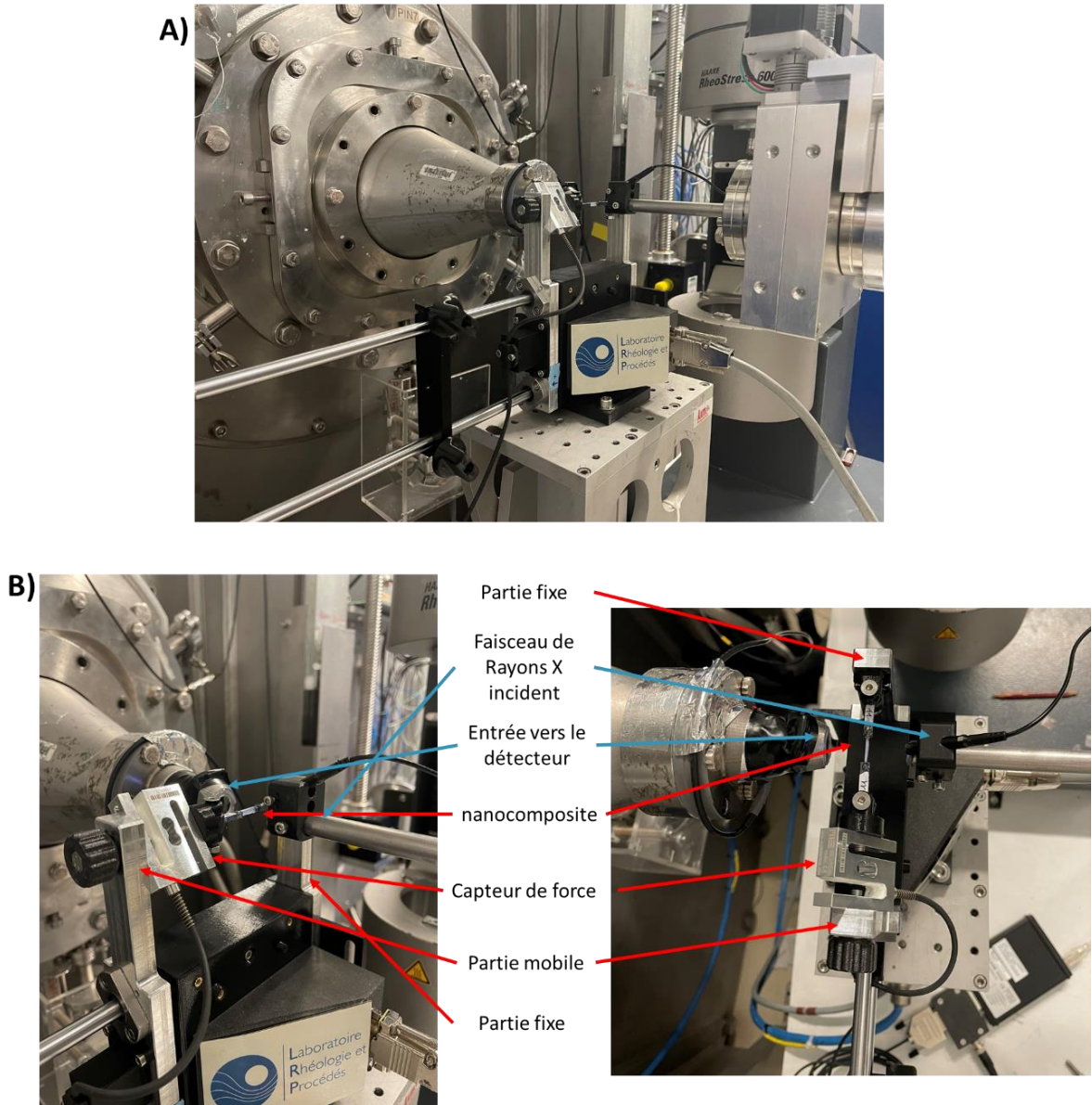


Figure 2.31 : (A) Machine de traction lors de la mesure SAXS in situ. (B) Présentation des différentes parties de la machine de traction à gauche vue de côté, à droite vue de dessus.

Afin d’obtenir des mesures représentatives et éviter la fracture des échantillons au niveau des mors de fixation, les nanocomposites 1 mm sont collés avec une colle époxy sur des pinces/mors imprimés en 3D au LRP pour les fixer à la machine de traction. Le collage est suffisamment efficace pour éviter le glissement du matériau dans les pinces/mors. Les nanocomposites collés dans les pinces sont présentés sur la **Figure 2.32B**.

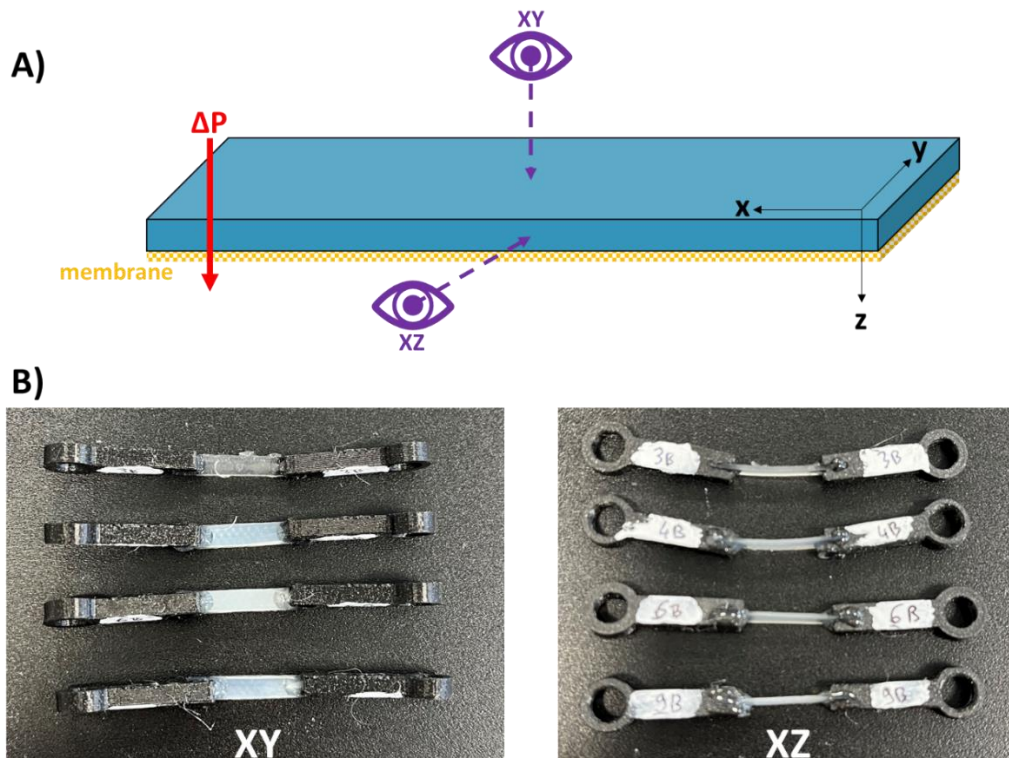


Figure 2.32 : (A) Schéma des différentes directions d'observations par SAXS. (B) Les nanocomposites 1 mm collés dans les pinces/mords, dans les 2 directions d'observations

Dans le cas des nanocomposites 1 mm, leur structure a été observée en statique dans deux directions : XY et XZ (**Figure 2.32**). Sous étirement, une seule direction d'observation XY a été utilisée afin d'éviter que l'échantillon ne sorte du faisceau lors de l'étirement. Lors des mesures sous traction, la vitesse de déplacement a été fixée à $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour avoir le temps de faire plusieurs spectres lors de la mesure de traction. L'exploitation des données expérimentales de ces mesures est présentée dans la partie 6.1.

5.2 Mesures de diffusion de lumière aux petits angles (SALS)

5.2.1 Principe

Afin de pouvoir étudier l'évolution de la structure des suspensions de NCC à l'échelle micrométrique, un dispositif de mesures de diffusion de la lumière développé au laboratoire (**Figure 2.33**) (Piau et al., 1999 et Pignon et al. 2021) a été utilisé. L'évolution de la structure sera notamment caractérisée par le pas de l'hélice cholestérique, l'orientation des structures cholestériques et le niveau de concentration locale. Le banc SALS consiste en un faisceau laser de 2 mW (He-Ne) d'une longueur d'onde de 632.8 nm qui est dirigé perpendiculairement aux parois de l'échantillon. Deux configurations de

banc ont été mises au point : une permettant les mesures sur des échantillons statiques dans des cuves en quartz de 2 mm d'épaisseur (**Figure 2.33B**) et une autre mettant en œuvre la cellule de filtration et autorisant ainsi pour la première fois des mesures SALS durant la filtration (**Figure 2.33A**). Puis, le signal diffusé par l'échantillon est collecté sur une lentille de Fresnel, qui collimate le signal sur le détecteur, qui est une caméra numérique monochrome Allied Vision (AV MAKO G-419B POE) : Capteur CMOS (2048 × 2048 pixels, 11.3 × 11.3 mm²). Le traitement des images est effectué à l'aide d'un système vidéo et d'un logiciel développé sous MATLAB (Mathworks, USA) qui permet de regrouper et de calculer la moyenne de l'intensité de diffusion avec le logiciel SAXSutilities2 (Sztucki 2021). Les spectres de diffusion sont enregistrés par la caméra et le système vidéo tout au long de l'expérience. Le module du vecteur de diffusion est donné par :

$$\text{Eq 2.30} : q = n \left[\left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \right]$$

où λ (m) est la longueur d'onde de la lumière dans l'échantillon et θ l'angle de diffusion et n l'indice de réfraction du milieu ($n = 1.333$ dans les suspensions aqueuses). Les mesures de diffusion de la lumière ont couvert une gamme q allant de 2×10^{-4} à $4 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$.

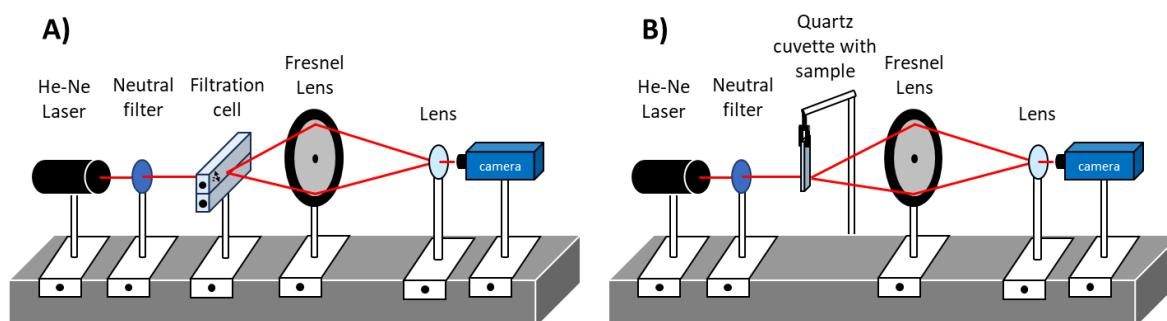


Figure 2.33 : Schéma du montage SALS avec A) la cellule de filtration et B) un échantillon statique

5.2.2 Protocole de mesures SALS sur des échantillons au repos

Pour l'analyse de suspensions statiques ou au repos, les échantillons sont placés dans des cuvettes (Hellma Analytics, Allemagne) en quartz de 2 mm d'épaisseur et celées avec du parafilm pour éviter toute évaporation. Les cuvettes sont ensuite placées sur un support afin de les maintenir perpendiculaires au faisceau laser. Le support est monté sur une plateforme élévatrice contrôlée par un logiciel sur ordinateur développé au LRP, qui permet de faire un scan à l'intérieur de la cuvette.

5.2.3 Protocole de mesures SALS couplées à la filtration

Dans le cas précis du suivi par SALS de la filtration, la cellule de filtration dédiée au SALS (partie 4.4.2) est placée perpendiculairement au faisceau laser sur une plateforme élévatrice connectée à un logiciel, permettant ainsi de pouvoir faire des scans précis dans le dépôt concentré proche de la membrane. Pour mettre en place la filtration, tout le montage de filtration présenté dans la partie 3.1 est mis en place sur ces expériences (**Figure 2.34**).

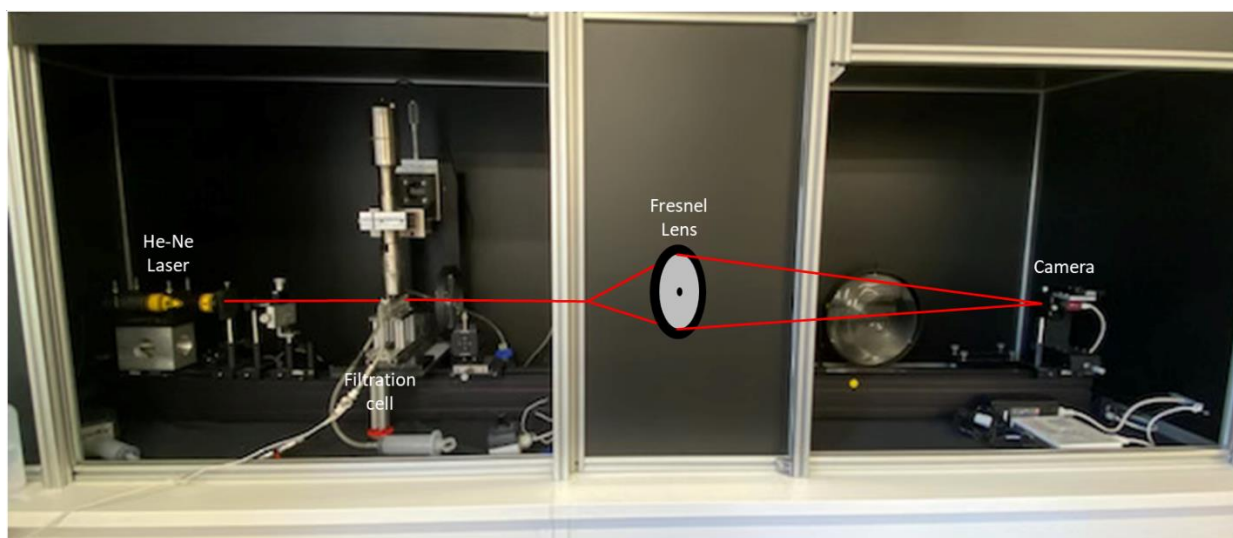


Figure 2.34 : Image du banc de diffusion de lumière, avec une cellule de filtration assistée par ultrasons.

5.3 Analyse des spectres de diffusion SAXS et SALS

Avec les investigations SAXS et SALS lors de filtration ou les mesures statiques de suspensions de NCC par exemple, des spectres de diffusion sont obtenus (exemple **Figure 2.35**). Ces spectres présentent une forme d'ellipse ou une forme de cercle, lorsque les particules en SAXS et les structures cholestériques en SALS, sont respectivement orientées ou non. Lorsque le spectre de diffusion est orienté verticalement cela signifie que les particules anisotropes sont orientées horizontalement, et inversement si le spectre est orienté horizontalement (**Figure 2.35**). Plusieurs analyses peuvent être faites à partir de ces spectres, elles seront détaillées par la suite.

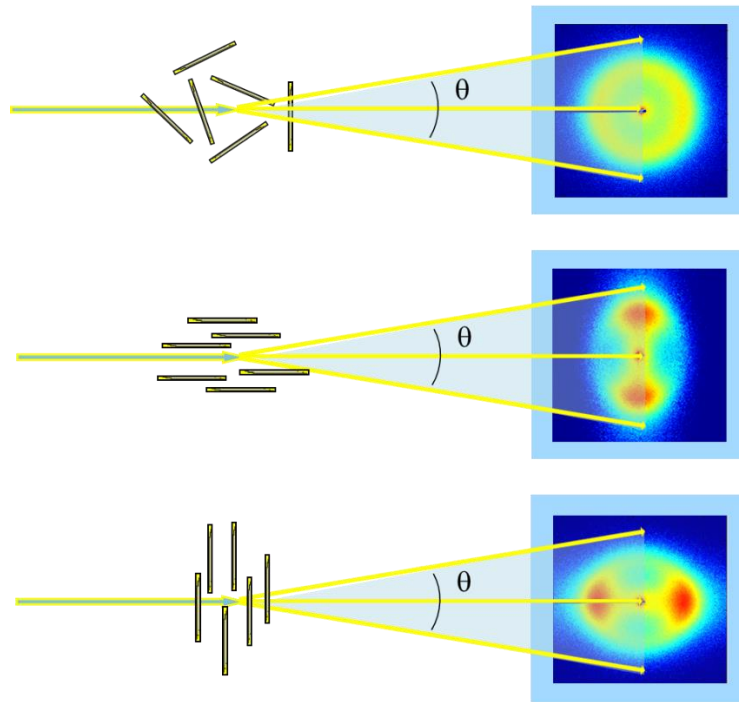


Figure 2.35: Schéma de l'orientation des particules déduite de la forme du spectre 2D SAXS

5.3.1 Anisotropie

Les techniques de diffusion utilisées pour caractériser l'organisation des suspensions de NCC mais aussi des nanocomposites polymérisés permettent par l'analyse des spectres de diffusion 2D de déterminer le paramètre d'anisotropie. Son analyse a été réalisée à partir des spectres de diffusion 2D à l'aide du logiciel Small-Angle Scattering Evaluation Tool (SASET) basé sur MATLAB (Muthig et al. 2013). Plus précisément, la méthode « Principal Component Analysis » (PCA) a été choisie. Cette méthode fournit des valeurs pour l'anisotropie A_{PCA} allant de 0 pour les suspensions isotropes à 1 pour les systèmes entièrement alignés, et, selon le système, le degré d'anisotropie PCA est quantitativement comparable au paramètre d'ordre couramment utilisé (Muthig et al. 2013). Par ailleurs, la direction d'intensité diffusée maximale ψ_0 a été calculée via le PCA.

La méthode « Principal Component Analysis » calcule la direction d'intensité diffusée maximum (**Figure 2.36A**) en cherchant le vecteur propre aligné le long de la direction pour laquelle la diffusion du nuage de points est maximum et minimum (**Figure 2.36B**). Alors les valeurs propres λ_{max} et λ_{min} correspondantes donnent le maximum de variance suivant l'équation suivante :

$$\text{Eq 2.31 : } A_{PCA} = \frac{\sqrt{\lambda_{max}} - \sqrt{\lambda_{min}}}{\sqrt{\lambda_{max}}} \text{ avec } 0 < A_{PCA} < 1$$

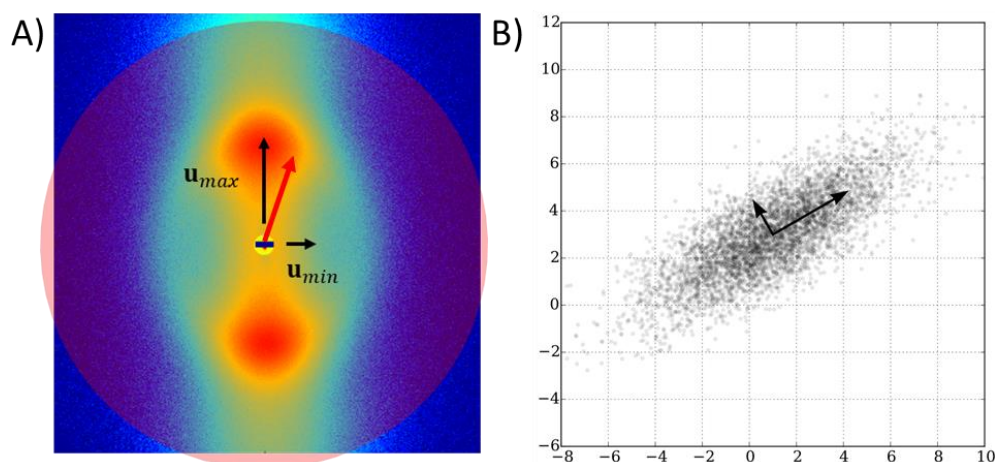


Figure 2.36 : Analyse PCA des spectres 2D SAXS. A) Spectres 2D SAXS avec les vecteurs propres u_{max} u_{min} . B) Répartition de l'intensité d'un spectre 2D SAXS par un nuage de point pour chercher le vecteur propre aligné le long de la direction pour laquelle la diffusion est maximum et minimum.

5.3.2 Détermination des distances caractéristiques

A partir des spectres 2D provenant de SAXS ou de SALS, la courbe de l'intensité diffusée $I(q)$ peut être obtenue. L'intensité diffusée provient du contraste représenté par la différence de densité électronique entre les particules et le milieu environnant de l'échantillon. Cette courbe donne accès à plusieurs informations quantitatives telles que la taille des particules, leur forme et leur organisation structurale à l'échelle nanométrique pour le SAXS et à l'échelle micrométrique pour le SALS (David et al. 2008). Pour tous les échantillons, le bruit de fond et le solvant sont soustraits du signal avant l'analyse, ce qui permet d'obtenir l'intensité de diffusion absolue $I(q)$. Toutes ces étapes d'analyses sont faites sur le logiciel SAXS Utilities (Sztucki 2021).

Les NCC ont un comportement cristal liquide, induisant que pour une concentration donnée, les nanoparticules sont réparties dans le volume à une distance interparticulaire moyenne. Les courbes d'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde obtenues des mesures en SAXS (courbe $I(q)$) présentent un pic d'intensité identifiable (**Figure 2.37B**). Dans l'eau, ce pic d'intensité est bien visible sur les courbes $I(q)$ cependant dans les mélanges avec le polymère le signal est plus atténué (terme de contraste moins favorable) et alors il est nécessaire de tracer les courbes en Kratky plot ($q^2 \cdot I(q)$) en fonction de q , pour pouvoir observer le pic caractéristique de la distance interparticulaire. Une valeur de la distance moyenne interparticulaire expérimentale (d) peut être déduite à partir de la valeur de vecteur d'onde pour laquelle ce maximum d'intensité est observé (q_{pic}) par la relation suivante :

$$\text{Eq 2.32 : } d = \frac{2\pi}{q_{pic}}$$

Comme il a été indiqué dans la partie bibliographique 3.2, les NCC de par leur comportement de cristal liquide présentent une organisation à grandes échelles de l'ordre du micron, par la formation des structures cholestériques. La répétition régulière de ces structures cholestériques étant caractérisée par leur pas (P) celui-ci peut être déterminé à partir des spectres de diffusion SALS. Ainsi, lors de la présence de structures cholestériques, l'intensité diffusée en SALS ($I(q)$) présente un maximum (**Figure 2.37A**). La valeur expérimentale du pas (P) est alors déduite de la valeur de vecteur d'onde pour laquelle ce maximum d'intensité est observé (q_{pic}) par la relation suivante :

$$\text{Eq 2.33 : } P = \frac{4\pi}{q_{pic}}$$

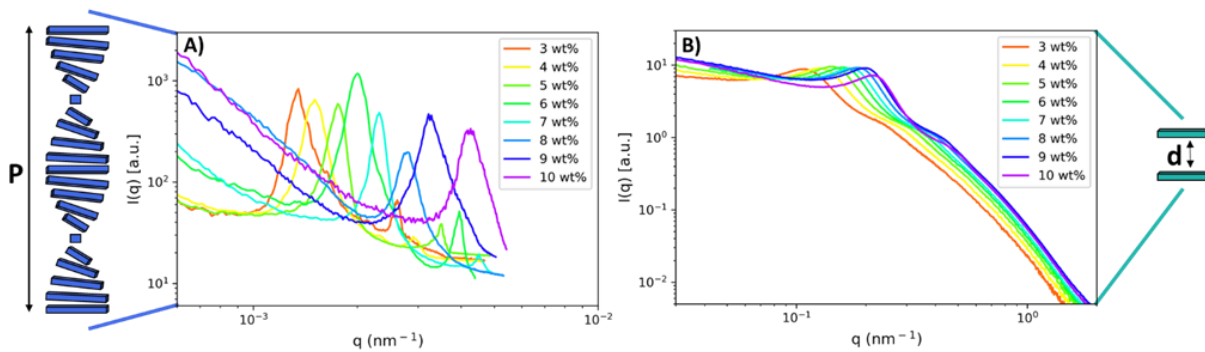


Figure 2.37 : Courbe $I(q)$ obtenue par (A) SALS et (B) SAXS et distances caractéristiques associées calculées comme le pas P par SALS (A) et d par SAXS (B).

5.3.3 Détermination des courbes de calibration de concentration en particules

Etant donné que la distance interparticulaire et le pas des structures cholestériques de suspensions de NCC dans l'eau varie avec la concentration il est possible d'établir des lois qui relient la distance interparticulaire (**Figure 2.38A**) ou le pas des structures cholestériques (**Figure 2.38B**) en fonction de la concentration. Pour obtenir ces courbes de calibration (**Figure 2.38**), des suspensions étalons de NCC dans l'eau à différentes concentrations ont été placées dans des capillaires pour les mesures en SAXS et dans des cuvettes en quartz pour celles en SALS.

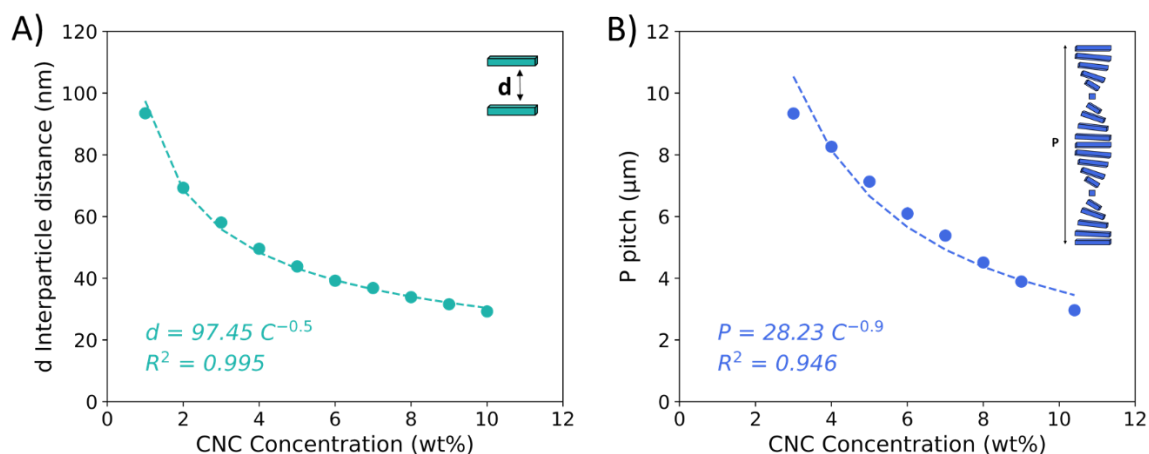


Figure 2.38 : Evolution de la distance interparticulaire (A) et du pas (B) en fonction de la concentration en NCC en phase aqueuse

L'obtention de ces courbes de calibration permet ensuite de caractériser les profils de concentration formés durant la filtration des suspensions de NCC. Ainsi, pour déterminer la concentration en NCC à l'intérieur des dépôts concentrés formés lors des filtrations (**Figure 2.39**), il faut dans un premier temps, (1) mesurer l'intensité diffusée pour plusieurs distances z au-dessus de la surface de la membrane en SAXS et SALS. Puis, (2) les courbes $I(q)$ sont tracées à partir de l'intégration radiale des spectres 2D SAXS et SALS. Ensuite, (3) il est important de soustraire l'intensité du solvant (l'eau) et de la cellule de filtration pour les spectres SAXS. Par la suite, (4) les distances caractéristiques (d et P) sont déterminées par le vecteur d'onde correspondant au pic d'intensité (q_{pic}) en SAXS et SALS. Ensuite, (5) les distances caractéristiques sont ramenées aux courbes d'étalonnage (**Figure 2.38A et B**) pour déterminer le niveau de concentration, pour finir, (6) par obtenir les profils de concentration en traçant la concentration en fonction de la distance à la membrane (z).

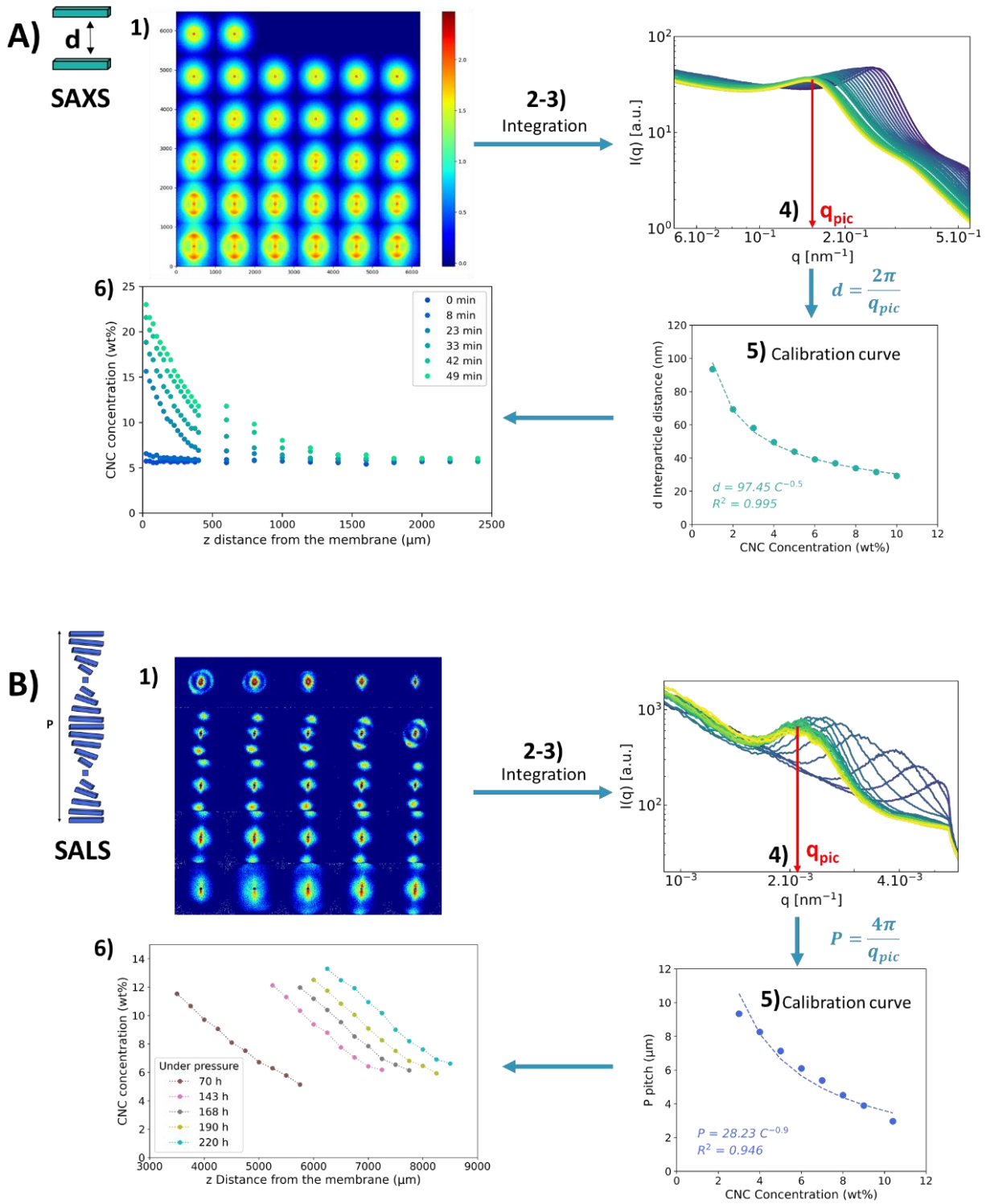


Figure 2.39 : Méthode de détermination des profils de concentration à partir des mesures de l'intensité diffusée dans les dépôts de filtration A) en SAXS B) en SALS

Cette méthode a déjà été utilisée auparavant pour accéder à l'évolution de la concentration en fonction de la distance au-dessus de la membrane lors du procédé de filtration (Pignon et al. 2003; 2004; David et al. 2008; Jin 2014; Rey 2017; Challamel 2021; Metilli et al. 2023; Mandin et al. 2024).

Grâce à l'obtention de l'organisation des NCC aux différentes échelles, il est possible de déterminer une autre variable permettant de caractériser leur structure. Avec la valeur de pas (P) et de la distance interparticulaire (d), il est possible de remonter à l'angle de rotation entre les couches conjointe formant une structure cholestérique (θ_{NCC} en °) (Figure 2.40), avec l'équation suivante :

$$\text{Eq 2.34 : } \theta_{NCC} = \frac{360}{(P/d)}$$

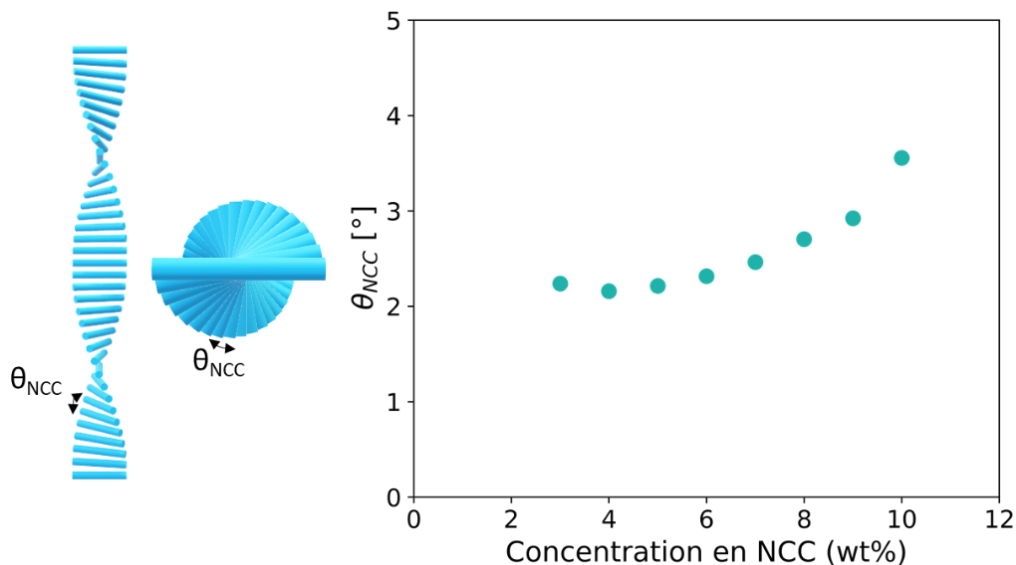


Figure 2.40 : Evolution de l'angle de rotation des plans conjoints (θ_{NCC}) en fonction de la concentration en NCC en phase aqueuse

5.4 Diffraction de rayons X aux grands angles (DRX)

La diffraction de rayons X aux grands angles, utilise un faisceau de rayons X en interaction avec un échantillon cristallin et qui est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin de l'échantillon analysé. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir des informations concernant la structure et l'orientation de la maille cristalline de l'échantillon analysé. Ainsi dans le cas des nanocristaux de cellulose, il est possible de déterminer de quel type de NCC il s'agit (I ou II) et également de sonder leur orientation à l'intérieur des matériaux.

Lors de l'analyse DRX des échantillons, les nanocomposites ou le dépôt de NCC séchés ont été découpés en fines bandes à l'aide d'une lame de rasoir et fixés sur des collimateurs de 0.5 mm de manière à ce que le plan des bandes soit orienté parallèlement ou

perpendiculairement au faisceau de rayons X. Le dépôt solide a été analysé sous vide à l'aide d'un appareil de diffraction des rayons X à grand angle. Le dépôt solide a été analysé sous vide à l'aide d'un générateur Philips PW3830 fonctionnant à 30 kV et 20 mA (rayonnement $\text{CuK}\alpha$ filtré au Ni, $\lambda = 0.1542$ nm). Les motifs bidimensionnels ont été enregistrés sur des plaques d'imagerie Fujifilm lues avec un analyseur de bioimagerie Fujifilm BAS 1800-II.

5.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

5.5.1 Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie permettant d'observer la surface d'échantillons allant de plusieurs dizaines de nm à plusieurs centaines de μm . Une sonde électronique produit un faisceau d'électrons qui est collimaté par des lentilles et bobines pour arriver sur l'échantillon. Un balayage avec le faisceau d'électrons est réalisé sur la surface de l'échantillon qui va générer par l'interaction électron-matière la projection d'électrons secondaire qui vont être récupérés dans un détecteur. Suivant le niveau d'énergie des électrons récupérés la topographie de l'échantillon va être déterminée. L'inconvénient de cette technique est que l'échantillon doit être conducteur électrique où bien que sa surface soit recouverte d'une fine couche conductrice.

Pour les observations MEB de la structure des nanocomposites, les échantillons 8 mm ont été fracturés à température ambiante alors que les échantillons 1 mm ont été plongés dans l'azote avant d'être fracturés à cause de leur plus grande élasticité. Chaque fragment a été fixé à des stubs métalliques recouverts d'un ruban de carbone et recouverts d'Au/Pd à l'aide d'un dispositif de pulvérisation cathodique Baltec MED 020. Les surfaces de rupture ont été observées en mode électrons secondaires avec un microscope FEI Quanta-FEG 250 équipé d'un canon à émission de champ et fonctionnant à une tension d'accélération de 2.5 kV. Par la suite les analyses d'image ont été réalisées à l'aide du logiciel ImageJ.

6 Caractérisations des propriétés spécifiques des nanocomposites 1 mm

Les propriétés spécifiques des nanocomposites 1 mm ont été investiguées. Dans un premier temps, les propriétés mécaniques en traction étudiées ont pu être mesurées. Puis une analyse des propriétés spécifiques d'hygromorphisme a été menée sur les différents échantillons photopolymérisés.

6.1 Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction des nanocomposites 1 mm ont été mesurées sur une machine de traction développée au sein du LRP comme présenté dans la partie 5.1.7. Les tests ont été réalisés sur des nanocomposites 1 mm coupés pour qu'ils fassent environ $20 \times 3.5 \times 0.7 \text{ mm}^3$ (L x l x épaisseur). Les échantillons ont été collés à des pinces/mors avec une colle époxy comme présenté dans la partie 5.1.7 (**Figure 2.32**). Comme une partie des essais de traction a été réalisés à l'ESRF, la vitesse d'étirement a été fixée à $100 \mu\text{m/s}$ pour avoir le temps de faire des spectres SAXS en même temps que l'étirement est imposé. Cette vitesse d'étirement a été gardée pour les essais réalisés au laboratoire.

La machine de traction renvoie pour chaque essai le déplacement en mm et la force en N. Ces valeurs sont ramenées à la section et la longueur des échantillons pour obtenir la contrainte et l'allongement en % avec les équations suivantes :

$$\text{Eq 2.35} : \sigma = \frac{F}{S_e}$$

Avec σ la contrainte en MPa, F la force en N et S_e la section de l'échantillons en mm^2 .

$$\text{Eq 2.36} : \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100$$

Avec ε l'allongement en %, ΔL le déplacement en mm et L_0 la longueur initiale du nanocomposite en mm.

En traçant les courbes contraintes versus allongement, trois paramètres permettant de caractériser les propriétés mécaniques des échantillons sont déterminés. Le module d'Young (E) correspond à la pente de la partie linéaire de la courbe (**Figure**

2.41), la partie linéaire étant la partie de déformation élastique du matériau suivant la loi de Hook :

$$\text{Eq 2.37 : } E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Le module de Young (Pa) permet de caractériser la rigidité du matériau.

Il est possible également de déterminer sur les courbes contrainte déformation, la contrainte maximum (σ_{\max} en Pa) et l'allongement à la rupture (ε_{rup} en %) (**Figure 2.41**), atteints durant les essais de traction. L'allongement à la rupture donne une information sur la capacité du matériau à s'allonger avant de rompre.

Ces grandeurs caractéristiques ont été récupérées sur les courbes de traction grâce à un code python développé.

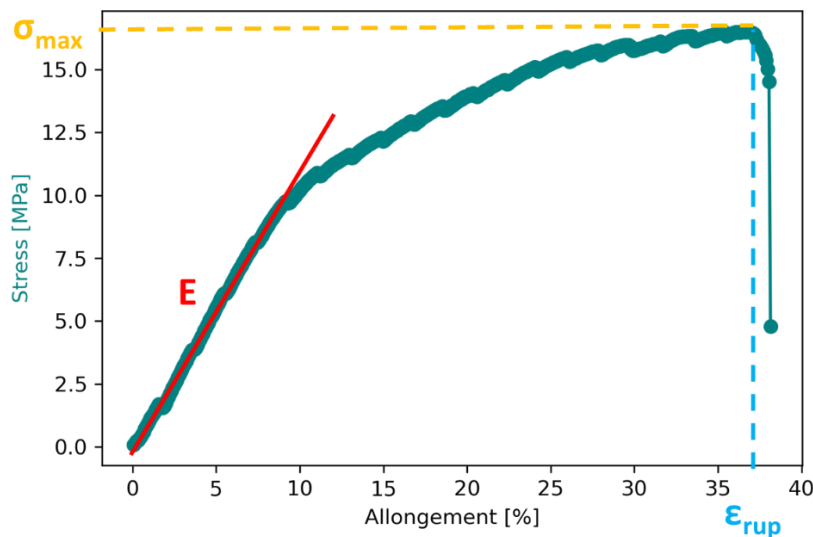


Figure 2.41 : Courbe de traction d'un nanocomposite 1 mm FF66R24

6.2 Propriétés d'hygromorphisme

Pour déterminer les propriétés d'hygromorphisme des nanocomposites 1 mm, ces derniers sont fixés avec une pince à papier pour ne pas qu'ils bougent (**Figure 2.42**). Lors des essais, l'échantillon est immergé dans un réservoir contenant de l'eau du robinet. Des images sont prises à l'aide d'une caméra noir et blanc (acA2000-50gm, Basler, Allemagne) avec un objectif (AF-S NIKKOR 18-70 mm 1 :35-4.5G, Nikon) combiné à un filtre polarisant (Circular PL, HOYA) pour éviter les reflets de la lumière sur l'eau, le tout éclairé par un panneau LED (Phlox-LedW-BL-100x100-LLUB-Q-1R-24V-V3, PHLOX, France). Une image du montage est présentée sur la **Figure 2.42**. Les photos sont prises à intervalles de temps

réguliers avec le logiciel pylon Viewer (Basler, Allemagne). Lors du séchage, l'eau de la bassine est retirée et l'échantillon est laissé à l'air libre sans contrôle de l'humidité. Les photographies sont également prises à intervalles de temps réguliers.

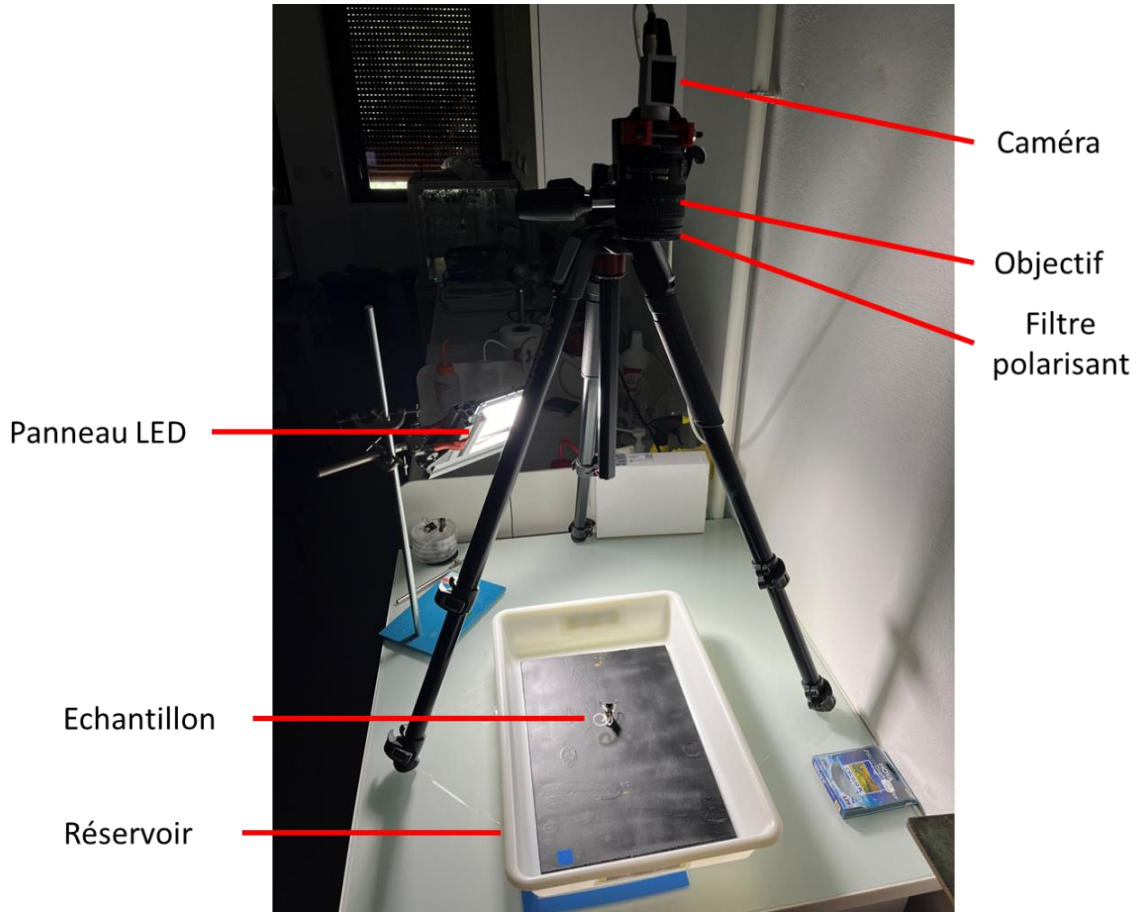


Figure 2.42 : Image du montage pour les mesures d'hygromorphisme pour les nanocomposites 1 mm.

Les images sont ensuite analysées avec le logiciel ImageJ afin de déterminer les coordonnées X et Y du nanocomposites en plaçant 6 points sur toute la longueur du matériau. Ensuite, grâce aux coordonnées X et Y, la courbure du matériau est déterminée par le fit d'un cercle (Le Duigou et al. 2019; Chemin et al. 2020) (**Figure 2.43**). Le rayon du cercle donnant accès à la courbure du matériau par l'équation 2.38 :

$$\text{Eq 2.38 : } \kappa = 1/R$$

Avec κ la courbure (en mm^{-1}) et R le rayon du cercle (en mm) (**Figure 2.43**). Un programme développé sous python a permis de faire les fits des données expérimentales pour accéder à la détermination de la courbure à différents temps (**Figure 2.43**).

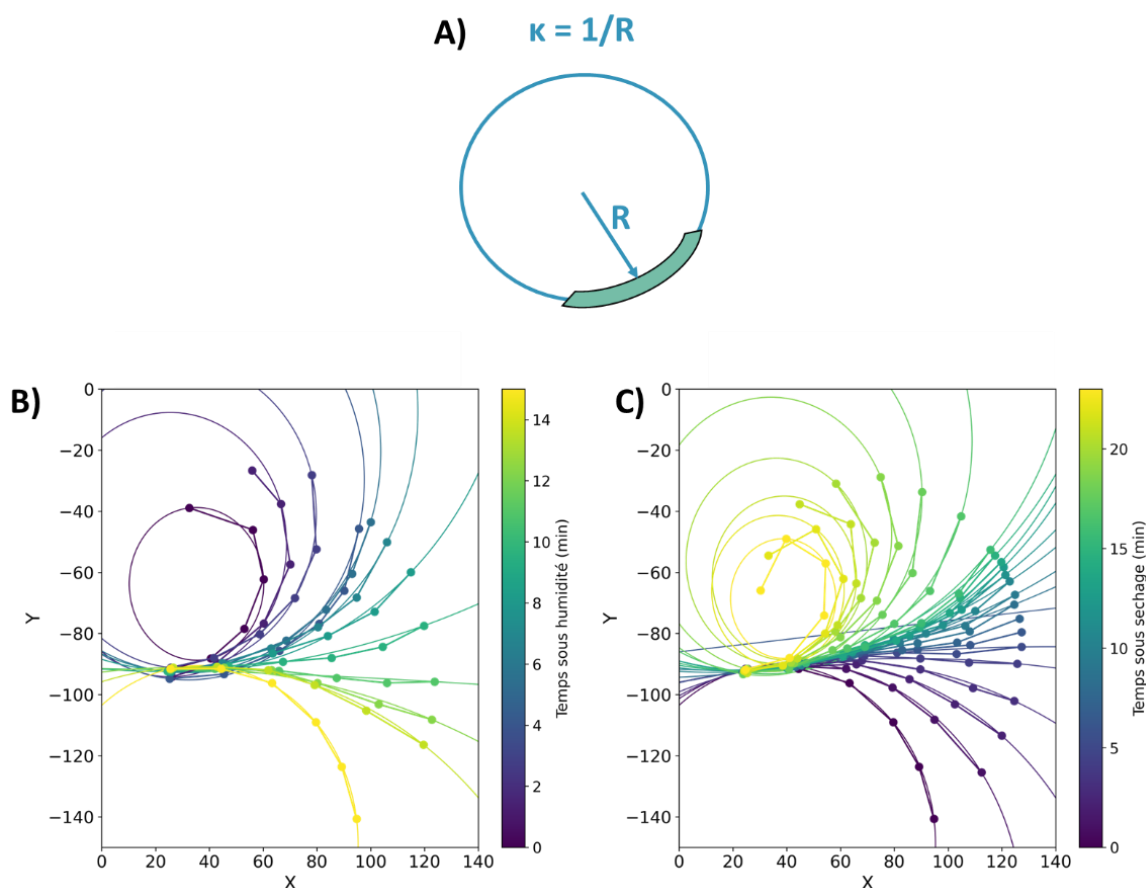


Figure 2.43 : A) Illustration de la technique du cercle utilisé pour le calcul de la courbure. Image de l'analyse sur les courbes X-Y lors de A) l'immersion B) le séchage.

7 Conclusion

Du fait de l'organisation multi-échelle des NCC, il a été présenté dans ce chapitre plusieurs techniques d'analyses structurales permettant une compréhension multi-échelle précise de leur structuration en phase liquide mais aussi solide après polymérisation. Le développement de deux cellules de filtration a été réalisé pour observer *in situ* la formation de la couche de polarisation de NCC dans l'eau durant la filtration, à l'échelle des particules par SAXS et à l'échelle des structures cholestérique par SALS. De même, il a été développé une analyse multi-échelle *ex situ* sur les nanocomposites combinant SAXS et MEB.

Enfin, les techniques permettant de déterminer les propriétés spécifiques des nanocomposites photopolymérisés ont été présentées dans ce chapitre.

Le tableau suivant résume les différentes techniques utilisées sur chacun des systèmes :

Tableau 2.1 : Présentation des différentes analyses de structures en relation avec les propriétés spécifiques recherchées

Filtration	Analyses structurelles		Propriétés spécifiques
	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>	
NCC/H2O	OUI <i>SAXS + SALS</i>	OUI <i>MEB + DRX</i>	NON
NCC/PEGDA Nanocomposites 8 mm	NON	OUI <i>SAXS + MEB</i>	NON
NCC/PEGDA Nanocomposites 1 mm	NON	OUI <i>SAXS + MEB + PLM + DRX</i>	OUI <i>Mécaniques en traction + Hygromorphisme</i>



Chapitre 3 :

Etude multi-échelle de

l'auto-assemblage chiral des

nanocristaux de cellulose au

cours du processus

d'ultrafiltration frontale



1	Caractérisation des NCC (diagramme de phase, détermination de la distance interparticulaire et du pas de phase cholestérique)	115
2	Filtration suivie par SAXS <i>in situ</i>	120
3	Filtration suivie par SALS <i>in situ</i>	126
4	Filtration à 2 wt% en NCC suivie par SALS <i>in situ</i>	131
5	Caractérisation <i>ex situ</i> du dépôt de filtration de NCC.....	135
6	Aide à la compréhension des structures cholestériques observable en MEB 140	
7	Conclusion.....	142

Dans ce chapitre, une approche de caractérisation multi-échelle a été appliquée sur une suspension de NCC de l'université du Maine en combinant la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) *in situ* et la diffusion de la lumière aux petits angles (SALS) *in situ*. Les analyses ont d'abord été effectuées sur des suspensions de NCC afin d'établir leur diagramme de phase et leurs caractéristiques intrinsèques au repos et à l'équilibre. Des analyses SAXS et SALS *in situ* ont ensuite été mises en œuvre pour caractériser l'évolution de l'organisation structurale des NCC accumulés près de la surface de la membrane au cours de l'ultrafiltration frontale. Différentes conditions ont été explorées en variant les temps de filtration et/ou de relaxation et la concentration initiale de la suspension filtrée. Sur la base de ces résultats, un dépôt concentré a été préparé dans des conditions de filtration optimisées, séché et caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD).

1 Caractérisation des NCC (diagramme de phase, détermination de la distance interparticulaire et du pas de phase cholestérique)

La capacité originale des nanocristaux de cellulose à s'assembler, à partir d'une certaine concentration, en une structure organisée dite chirale nématique ou cholestérique a été étudiée. Pour ce faire, des suspensions à différentes concentrations ont été placées dans des cuvettes et laissées au repos pendant 48 heures (Revol et al. 1992; 1994). Au bout de 48 heures, une séparation de phase a pu être observée entre 3 wt% et 7 wt%, comme le montre la **Figure 3.1A**. En dessous de $C_i = 2.7$ wt%, les NCC sont organisés en une phase isotrope, tandis qu'au-dessus de $C_a = 8$ wt%, seule la phase anisotrope est présente (**Figure 3.2**). Lors de cette séparation de phase, la phase supérieure isotrope apparaît, correspondant à la partie claire/transparente, et la phase inférieure anisotrope, qui apparaît biréfringente et plus foncée sur la **Figure 3.1A**. Cette dernière phase est formée par la coalescence de tactoïdes formant de grands domaines sous forme de structures chirales nématiques, qui sédimentent au fond de la cuvette (Gray et Mu 2016; Schütz et al. 2020).

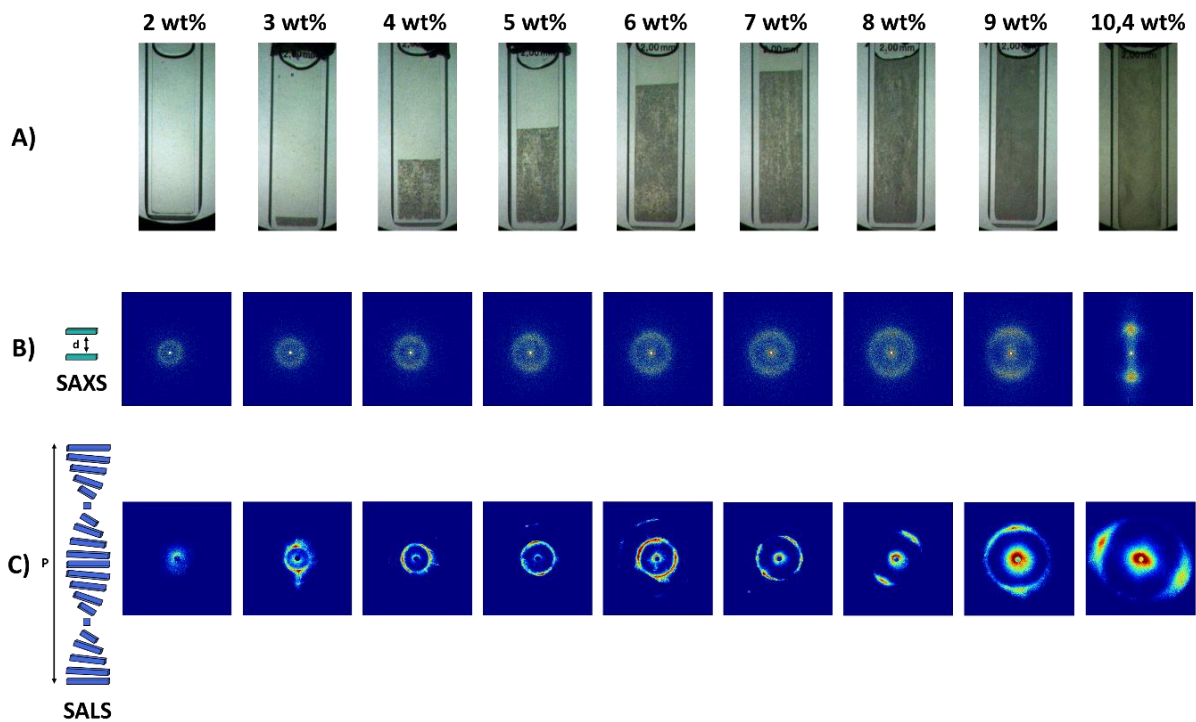


Figure 3.1 : A) observations entre les polariseurs croisés des suspensions NCC. B) Spectres de diffusion SAXS 2D de suspensions NCC. C) Spectres de diffusion SALS 2D de suspensions NCC prises dans la phase anisotrope (après 48h de repos, cuvette quartz 2 mm).

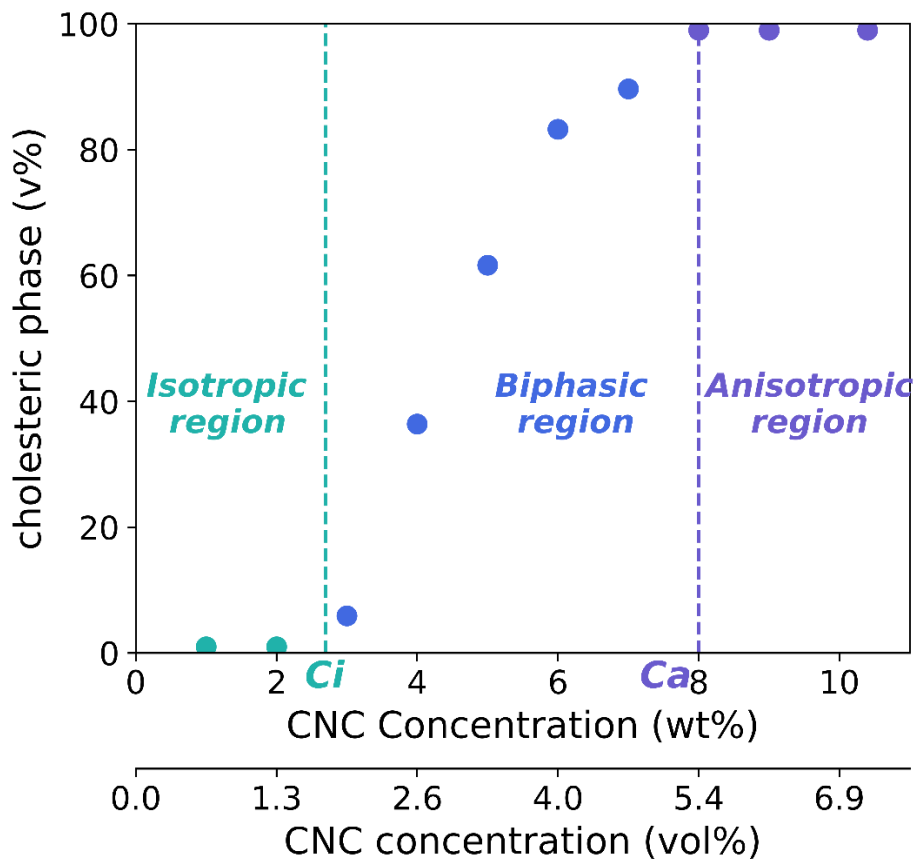


Figure 3.2 : Diagramme de phase dans l'eau des NCC utilisés

Les **Figure 3.1B** et **C** montrent les diagrammes de diffusion 2D obtenus à partir des mesures SAXS et SALS, respectivement. Les premières ont permis de tracer la distance interparticulaire et d'obtenir des informations sur l'organisation des NCC à l'échelle nanométrique, tandis que les secondes, complémentaire aux mesures SAXS, traduisent l'évolution de leur structuration à l'échelle micrométrique et donnent accès à la valeur du pas. Pour une concentration de 2 wt% correspondant à la phase isotrope, le spectre 2D SALS ne montre pas de signal NCC caractéristique, alors qu'une distance interparticulaire moyenne peut être déterminée ($d_{\text{interpart}} = 69 \text{ nm}$) avec le spectre 2D SAXS. Au début de la zone biphasique ($C = 3 \text{ wt\%}$), le spectre 2D SALS présente un anneau qui est la signature de la présence d'une distance caractéristique : le pas des structures cholestériques. La valeur du pas correspondant à cette organisation (à 3 wt% $P = 9.34 \text{ }\mu\text{m}$) peut être déterminée, ainsi que la distance interparticulaire. Lorsque la concentration augmente jusqu'à des valeurs de 7 wt%, les spectres de diffusion sont majoritairement isotropes. Cette organisation isotrope des spectres de diffusion reflète un arrangement aléatoire de la phase cholestérique en microdomaines non orientés et répartis aléatoirement dans le volume. À des concentrations plus élevées (9 et 10.4 wt% en SAXS et 8, 9 et 10.4 wt% en SALS), des diagrammes de diffusion anisotropes sont observés. Ceci est dû au cisaillement induit lors du remplissage du Flow Through Cell en SAXS et des cuvettes en quartz en SALS, qui induit un écoulement qui orientent les NCC. Ainsi, suite à l'augmentation de la concentration et donc de la viscosité, cela entraîne une diminution de la mobilité des nanoparticules, induisant la persistance de ces spectres anisotropes. De plus les effets de bords ou d'ancrage sur les surfaces favorisent ce phénomène.

Grâce à ces deux méthodes, les deux organisations caractéristiques des NCC à deux échelles différentes, à savoir la distance interparticulaire et le pas de la structure cholestérique, peuvent être déterminées. Les courbes $I(q)$ obtenues par SAXS et SALS peuvent être tracées sur (**Figure 3.3**). Aux petits vecteurs d'onde mesurés par SALS (**Figure 3.3A**), ce graphique met en évidence le pic caractéristique de demi-pas (avec la répétition du deuxième demi-pas pour des concentrations de 3, 5, 6 et 7 wt%) et aux grands vecteurs d'onde mesurés par SAXS (**Figure 3.3B**), il montre le pic de corrélation caractéristique de la distance interparticulaire moyenne des NCC. Dans ces deux cas, les pics caractéristiques de ces distances se déplacent vers les grands vecteurs d'onde avec l'augmentation de la concentration. La présence de pics de position pour ces deux

quantités spécifiques en SAXS et SALS démontre la grande homogénéité et une structure ordonnée aux deux échelles de longueur des nanocristaux de cellulose.

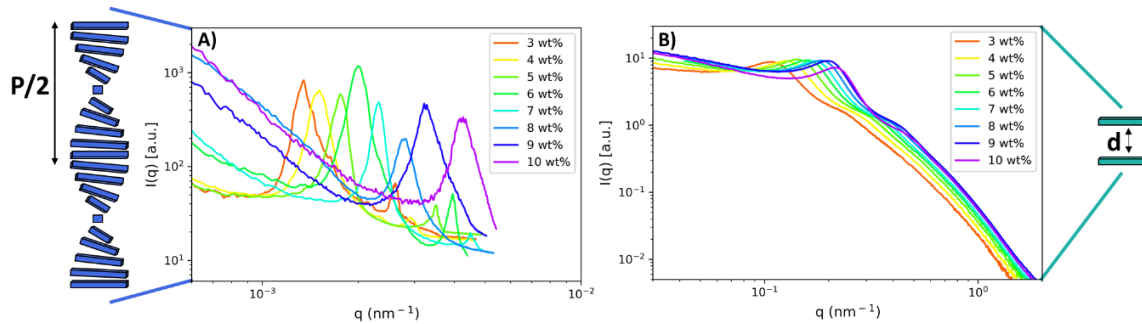


Figure 3.3 : Courbes NCC $I(q)$ obtenues à partir de mesures SALS (A) et SAXS (B) au repos

Les suspensions de NCC ont été analysées par SAXS et SALS. L'intégration des spectres SAXS (Figure 3.1B) et SALS (Figure 3.1C) a permis de déterminer l'évolution de la distance interparticulaire des NCC (ou loi de gonflement, Figure 3.4A) et le pas de l'organisation cholestérique (Figure 3.4B), respectivement, en fonction de la concentration.

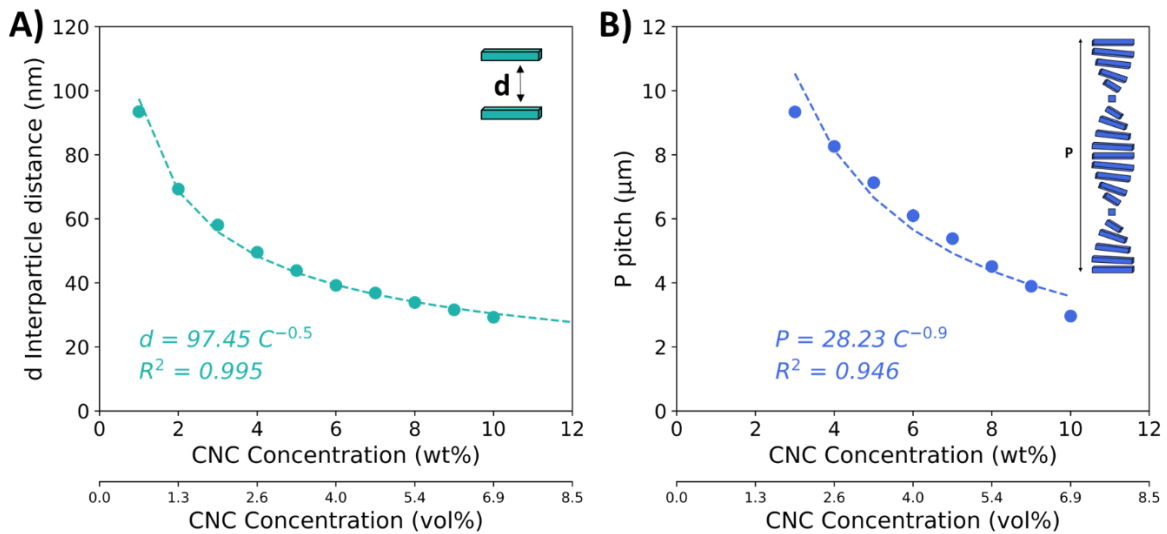


Figure 3.4 : A) Evolution de la distance interparticulaire moyenne du NCC en fonction de la concentration. B) Evolution du pas cholestérique moyen en fonction de la concentration du NCC.

La distance interparticulaire moyenne diminue avec l'augmentation de la concentration, atteignant un minimum de 30 nm à la concentration la plus élevée mesurée de 10.4 wt% (Figure 3.4A). Cette loi de gonflement suit une loi de puissance décroissante avec la concentration (C en wt%) donnée par :

$$\text{Eq 3.1 : } d = 97.45 \times C^{-0.5}$$

L'exposant de la loi de puissance de 0.5 est caractéristique d'un signal provenant de longs cylindres ou colloïdes en forme de tige dans un agencement nématique (Baravian et al. 2010). De plus, la **Figure 3.4B** montre que le pas des structures cholestériques (P en nm) suit une loi de puissance décroissante avec la concentration (C en wt%) donnée par :

$$\text{Eq 3.2 : } P = 28.23 \times C^{-0.9}$$

Le pas diminue de $9.3 \mu\text{m}$ à la concentration la plus basse de 3 wt% à $2.9 \mu\text{m}$ à la concentration la plus élevée mesurée de 10.4 wt%. Le coefficient de la loi de puissance est de -0.9, proche de -1, qui est le coefficient trouvé par Parker et al. dans des conditions presque identiques (mesure de la suspension de NCC dans des capillaires plats en utilisant la diffraction de la lumière) (Parker et al. 2016). Les valeurs de d et P ont été déterminées pour chaque concentration à partir des données SAXS et SALS, et l'angle de rotation des NCC dans les structures cholestériques a été déterminé en combinant ces deux valeurs. Les angles de rotation augmentent avec l'augmentation de la concentration en NCC, comme montré précédemment par Schütz et al. (Schütz et al. 2015) (**Figure 3.5**).

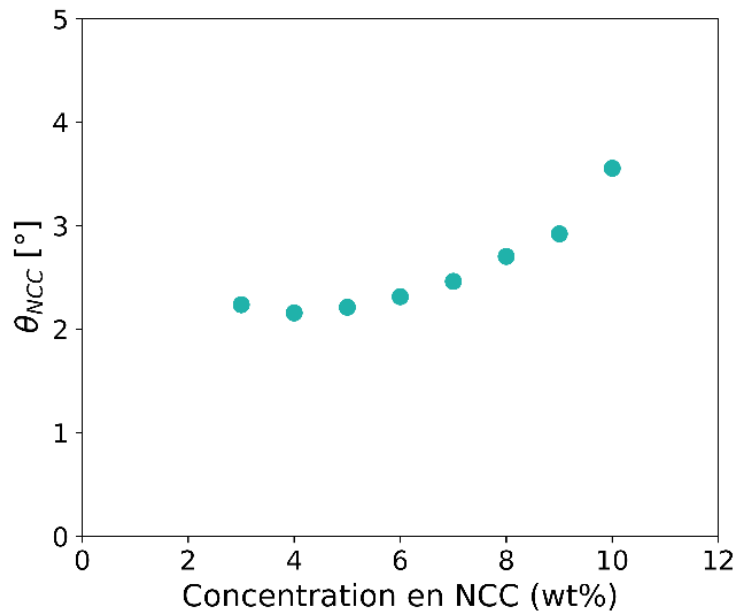


Figure 3.5 : Angle de rotation des NCC dans les structures cholestériques en fonction de la concentration.

2 Filtration suivie par SAXS *in situ*

2.1 Sous pression

Une suspension de NCC à 6 wt% a été filtrée en mode frontal sous une pression transmembranaire ΔP de $1.2 \cdot 10^5$ Pa. Le processus de filtration a été suivi *in situ* par SAXS sur toute la hauteur z de la cellule de filtration et à différents moments. La **Figure 3.6A** montre les spectres SAXS 2D enregistrés après 23 minutes de filtration. Un maximum de l'intensité diffusée est observé près de la surface de la membrane ($z = 25 \mu\text{m}$) et diminue fortement lorsque l'on s'éloigne de la surface de la membrane jusqu'à $z = 425 \mu\text{m}$. Cela reflète un gradient de concentration des NCC dans le dépôt de filtration. La concentration dans le dépôt a été quantifiée à partir de l'analyse des courbes $I(q)$ (**Figure 3.7**). Les courbes de diffusion montrent des pics, provenant de l'ordre positionnel à courte portée des NCC. À partir de la position du maximum du pic q_{pic} et en utilisant l'Eq 3.1, il a été possible de déterminer la concentration dans la couche de polarisation de concentration (CPC) en fonction de la distance par rapport à la surface de la membrane de $z = 0$ à $4825 \mu\text{m}$ et du temps de filtration de 0 à 49 minutes (**Figure 3.6B**).

Au début de la filtration ($t = 0$ min), la concentration est homogène sur toute la hauteur de la cellule de filtration, avec une valeur de 5.7 wt% (proche de la concentration initiale de la suspension). Lorsque la pression transmembranaire a été appliquée, la concentration près de la membrane ($z = 25 \mu\text{m}$) a augmenté par un facteur de 4 pendant la filtration, passant de 5.7 wt% à $t = 0$ min à 23 wt% à $t = 49$ min. La compacité du dépôt concentré près de la membrane a été déterminée en traçant la distance interparticulaire en fonction de la distance à la surface de la membrane pour différents temps de filtration (**Figure 3.8A**). Typiquement, une diminution de 2 fois la distance interparticulaire a été observée pendant la filtration (par exemple, à $z = 25 \mu\text{m}$, la valeur initiale de $d = 37.8$ nm a diminué à 19.2 nm après 49 minutes de filtration).

Pendant la filtration, l'épaisseur du dépôt concentré augmente avec le temps de filtration, passant de $1200 \mu\text{m}$ à 23 minutes à $1400 \mu\text{m}$ à 49 minutes (**Figure 3.6B**). En filtration frontale, les nanoparticules s'accumulent progressivement au cours du temps, formant un dépôt plus épais, contrairement à la filtration tangentielle, où les forces de cisaillement parallèles à la surface de la membrane limitent cette croissance continue du dépôt au fil du temps (Jin et al. 2015; Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Gicquel, et al. 2019).

Dans l'objectif d'utiliser la filtration pour fabriquer des nanocomposites, il apparaît clairement que ce procédé permet de former des couches concentrées de quelques millimètres dans lesquelles un gradient de concentration peut être observé.

De plus, lorsqu'on s'intéresse à l'orientation des particules, le degré d'anisotropie de la structure des NCC pendant la filtration a suivi la même tendance que la concentration, c'est-à-dire une augmentation de l'anisotropie au fil du temps. En effet, près de la membrane, la valeur PCA augmente de 0.13 après 8 minutes de filtration à 0.31 après 49 minutes de filtration (**Figure 3.6B**). Pour chaque temps de filtration, le degré d'anisotropie diminue avec l'augmentation de la distance par rapport à la surface de la membrane jusqu'à atteindre presque 0 à la sortie du dépôt concentré. Cela montre que l'augmentation de l'anisotropie est favorisée par l'augmentation de la concentration. De plus, l'orientation verticale des spectres de diffusion 2D (**Figure 3.6A**) révèle que, dans le dépôt concentré, les particules sont orientées avec leur directeur parallèle à la surface de la membrane, ce qui est induit par les forces de pression imposées par la filtration. Un effet de structuration similaire a également été rapporté par Semeraro et al. qui ont suivi la filtration tangentielle de NCC par SAXS *in situ* (Semeraro et al. 2020). Cette orientation des NCC parallèles à la surface de la membrane peut également s'expliquer par la petite distance interparticulaire de 19.2 nm à $z = 25 \mu\text{m}$. Si cette distance est comparée à la largeur des NCC ($10.9 \pm 2.6 \text{ nm}$), on peut conclure que pour une si petite distance interparticulaire, les NCC sont contraintes de se trouver presque parallèles les uns par rapport aux autres et donc parallèles à la surface de la membrane. Le rapport d'aspect de ces nanoparticules explique aussi cet arrangement structurel sous lequel les interactions entre particules seraient minimisées.

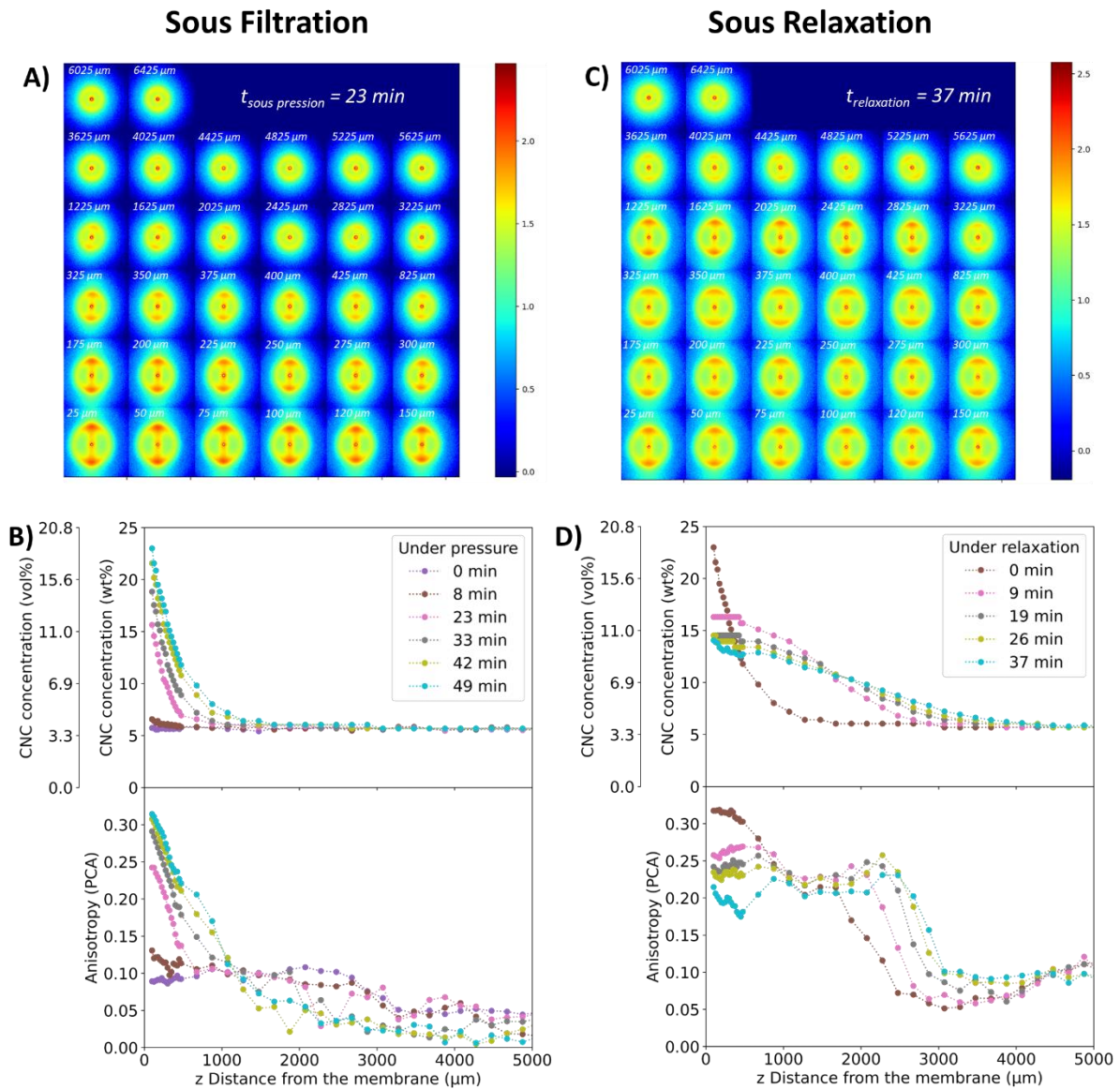


Figure 3.6 : Spectres SAXS 2D A) après 23 minutes de filtration ($C_{\text{NCC}} = 6 \text{ wt\%}$, $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, T_{amb} , $SD = 10 \text{ m}$) C) après 37 minutes de relaxation ($C_{\text{NCC}} = 6 \text{ wt\%}$, $\Delta P = 0 \text{ bar}$, T_{amb} , $SD = 10 \text{ m}$). Profils de concentration et d'anisotropie déduits de l'analyse de l'intensité de diffusion recueillie à partir des dépôts et de l'Eq 3.1, pendant la filtration (B) et la relaxation (D).

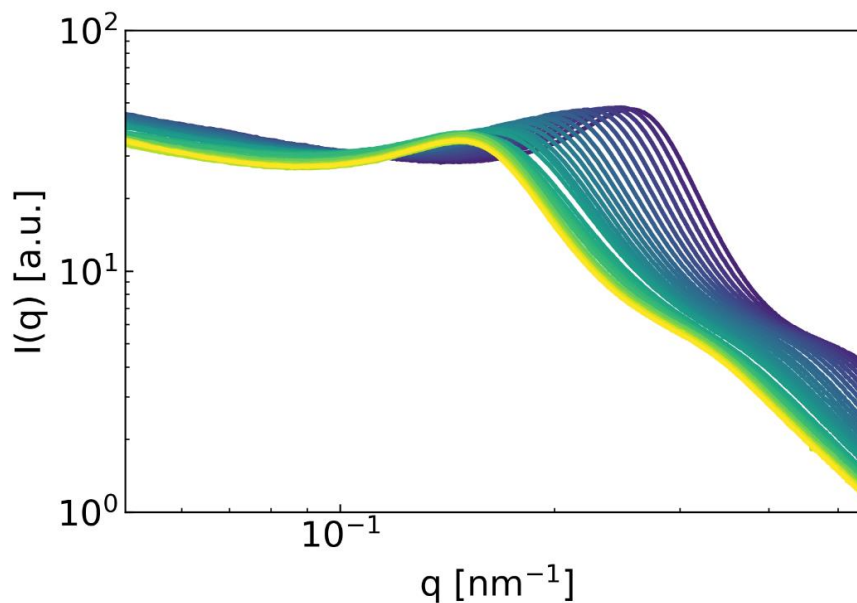


Figure 3.7 : Courbe SAXS $I(q)$: profils de concentration dans le dépôt sous pression après 23 minutes, $C_{NCC} = 6 \text{ wt}\%$.

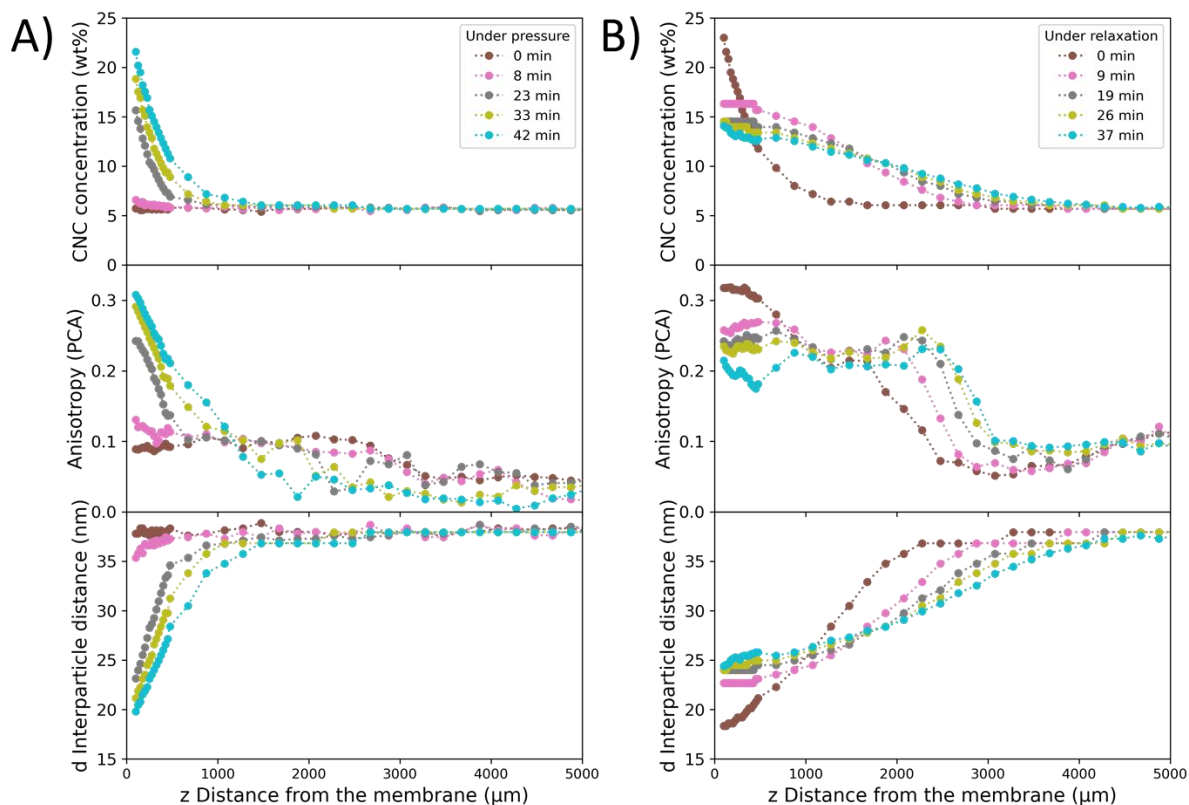


Figure 3.8 : Evolution de la concentration en NCC, de l'anisotropie PCA et de la distance interparticulaire au cours de la filtration suivie par SAXS sous pression (A) et sous relaxation (B).

2.2 Sous relaxation

La **Figure 3.6C** présente les spectres SAXS 2D mesurés *in situ* dans la cellule de filtration à un temps de relaxation $t_{\text{relaxation}} = 37$ min après le relâchement de la pression de $1.2 \cdot 10^5$ à 0 Pa. A ce temps de relaxation, les spectres de diffusion sont orientés verticalement sur une grande partie de la hauteur de la cellule de filtration, de $z = 25$ à $2825 \mu\text{m}$, puis deviennent isotropes au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la membrane. Sur les spectres SAXS 2D collectés près de la membrane, l'intensité diffusée apparaît plus homogène sur une plus grande gamme de z à partir de la surface de la membrane que sur les spectres 2D de la **Figure 3.6A** sous pression, ce qui pourrait indiquer une distribution plus homogène de la concentration (gradient de concentration plus faible) dans le dépôt près de la surface de la membrane après relaxation.

La **Figure 3.6D** montre ainsi l'évolution du profil de concentration du dépôt pendant la relaxation. Après 9 minutes de relaxation, la forme du profil a complètement changé avec une diminution de la concentration de 23 wt% à 16 wt% à la surface de la membrane, reflétant une diffusion des nanoparticules de la surface de la membrane vers le haut du dépôt. Cette relaxation rapide du dépôt a également été observée par Rey et al. dans les profils des suspensions de particules de Laponite après ultrafiltration tangentielle (Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Gicquel, et al. 2019). Cette relaxation des couches concentrées peut être induite par les propriétés de compression/décompression locales du dépôt (Loginov et al. 2020; 2021), ainsi que par la diffusion ascendante des NCC du dépôt vers le volume principal, afin de restaurer une pression osmotique homogène. L'épaisseur du dépôt a également augmentée par un facteur de 2.5 avec le temps de relaxation ($1400 \mu\text{m}$ sous pression et $4000 \mu\text{m}$ après 37 minutes de relaxation). Cette disparition du gradient de concentration dans la couche de polarisation de concentration (CPC) à l'arrêt de la pression transmembranaire a déjà été rapportée dans des études réalisées sur des suspensions de Laponite (Pignon et al. 2012) et de micelles de caséine (Loginov et al. 2021).

Dans le dépôt concentré, la relaxation a entraîné une conservation de l'orientation des nanoparticules sur des épaisseurs plus importantes que lors de la filtration frontale sans relaxation, mais avec un degré d'anisotropie plus faible. Cela peut être observé à partir des spectres de diffusion orientés jusqu'à $2825 \mu\text{m}$ (**Figure 3.6C**), qui deviennent isotropes à mesure que l'on s'éloigne de la membrane. Une comparaison des spectres 2D

des **Figure 3.6A** et **C** révèle de nouveau une augmentation de l'anisotropie avec l'augmentation de la concentration. Tant que la concentration reste au-dessus de 10 wt%, l'anisotropie est restée presque constante avec un PCA autour de 0.25, pouvant venir de la viscosité du milieu élevée qui diminue la mobilité des particules, comme observé précédemment dans le diagramme de phase partie 3.1. Tandis qu'en dessous de cette valeur, elle commence à diminuer jusqu'à 0.1. La valeur de PCA proche de 0.25 reste élevée lors de la relaxation, provenant sûrement de la structuration uniforme et bien organisée sur plusieurs échelles de longueurs des NCC (confirmé par la suite par SALS) lors de la filtration, ce qui contribue à conserver une orientation des NCC qui a tendance à les conserver parallèles entre eux lors de la relaxation.

De plus, l'étendue du dépôt orienté est beaucoup plus épaisse en relaxation que sous pression. En effet, sous pression, le dépôt orienté a une épaisseur maximale de 1250 μm , tandis qu'en relaxation, cette épaisseur atteint environ 2500 μm , soit une valeur 2 fois supérieure. Il convient également de noter que cette organisation est restée très stable pendant 37 minutes, avec des valeurs de degrés d'anisotropie comprises entre 0.2 et 0.25. À mesure que le dépôt se détend, la concentration de NCC près de la surface de la membrane diminue, tandis qu'elle augmente entre 1000 et 2500 μm . Cela entraîne un changement d'organisation entre les états sous pression et au repos. Cependant, la relaxation des NCC a lieu sans aucun changement dans leur orientation dans le dépôt. En effet, les spectres de diffusion 2D montrent le même degré et la même direction d'anisotropie. Par conséquent, nous supposons que les particules conservent leur orientation pendant la relaxation. L'hypothèse est que la concentration élevée est telle que la viscosité du milieu diminue la mobilité des particules dans le dépôt relâché et ainsi réduit la possibilité d'un changement d'orientation, à cela s'ajoute le niveau élevé des forces colloïdales générées par la proximité des particules entre elles à ces niveaux de concentration atteints dans les dépôts avec des distances interparticulaires entre les NCC, de l'ordre de 20 à 38 nm (**Figure 3.8**) soit environ 2 à 4 fois la largeur des NCC (10.9 nm).

Cette homogénéisation et l'augmentation de l'épaisseur du dépôt avec le temps de relaxation peuvent s'expliquer par l'arrêt de la pression permettant aux forces colloïdales entre les particules de gouverner la structuration du système, entraînant une homogénéisation de la pression osmotique (Pignon et al. 2012; Bessiere et Bacchin 2007; Bessiere, Fletcher, et Bacchin 2008). Le système tend à revenir à un état d'équilibre dans

tout le volume, conduisant à une homogénéisation de la concentration vers une valeur d'équilibre donnée. Sans contraintes de pression dans la phase diluée, les NCC acquièrent un degré de liberté plus élevé, entraînant une diminution de l'anisotropie.

Cependant, aucune des études précédentes examinant l'impact de la relaxation pendant le processus d'ultrafiltration n'a étudié l'impact de cette relaxation sur l'orientation des particules. Nos résultats sont donc essentiels pour démontrer que même après l'arrêt de la pression transmembranaire, l'orientation induite par l'augmentation de la concentration sous pression à proximité de la surface de la membrane a été largement maintenue pendant la relaxation, certainement en raison des fortes forces d'interaction colloïdales à la concentration atteinte (23 wt%). Sans l'effet de forces externes, lorsque la pression a été relâchée, les forces de regonflement et la pression osmotique n'ont eu aucun effet marqué sur l'organisation de la structure anisotrope obtenue à ces concentrations élevées sur les temps de mesure considérés.

Il faut noter dans ces résultats obtenus par SAXS sous filtration et relaxation que le niveau d'orientation des particules PCA est compris au plus haut entre 0.3 et 0.4 et non 1 le maximum qui pourrait être atteint pour une particule orientée isolée. Ces valeurs à la fois relativement élevées tout en restant en deçà de la valeur maximale atteignable, montre que dans le volume moyen sondé ($25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m} \times 4000 \mu\text{m}$) les nanoparticules ont un certain degré de liberté qui pourrait suggérer une organisation des particules à plus grande échelle. En effet, dans le grand volume sondé, si les NCC sont organisés en structure cholestérique, ils tournent alors autour de l'axe hélicoïdale induisant une anisotropie plus faible que si les particules étaient individuellement toutes parfaitement parallèles orientées dans la même direction. Cette hypothèse sera évaluée dans la partie suivante par l'observation aux plus grandes échelles par SALS.

3 Filtration suivie par SALS *in situ*

3.1 Sous pression

La même suspension de NCC à 6 wt% a été filtrée pendant 270 minutes avec une pression transmembranaire de $1.2 \cdot 10^5$ Pa. Les spectres SALS 2D correspondant à un temps de filtration de 222 minutes sont présentés dans la **Figure 3.9A**. Ces données montrent la présence d'une organisation cholestérique avec son axe hélicoïdal orienté

dans une direction proche de la verticale avec un angle d'inclinaison dont l'origine sera discutée plus loin. Pour les distances les plus proches de la surface de la membrane, c'est-à-dire pour z dans la plage de 500-1000 μm , des spectres 2D anisotropes orientés verticalement avec une légère inclinaison dans le sens horaire sont observés, ce qui est cohérent avec la présence de structures orientées globalement verticalement avec un angle d'inclinaison par rapport à la surface de la membrane) à l'échelle du micron. Cette orientation des cholestériques est cohérente avec une orientation du directeur des NCC aligné parallèlement à la surface de la membrane, comme le montre l'échelle nanométrique par SAXS. La présence de deux pics bien définis sur ces spectres de diffusion pour des valeurs de z égales à 500 et 1000 μm suggère que la phase cholestérique existe comme un domaine orienté unique. Pour des valeurs de z plus élevées ($z = 1500$ et $2000 \mu\text{m}$ dans la **Figure 3.9A**), les spectres SALS deviennent de plus en plus isotropes, avec une forme qui passe d'un ovale orienté dans une direction donnée proche de la verticale vers une forme circulaire. De telles observations reflètent la présence à des distances plus élevées de la membrane de divers domaines cholestériques orientés dans toutes les directions et non plus dans une direction unique, résultant en un spectre SALS globalement isotrope en 2D. La distance entre les arcs de diffraction ou le diamètre des anneaux par rapport au centre du spectre augmentent à mesure que z diminue, ce qui est cohérent avec une diminution de la valeur du pas des cholestériques due à l'augmentation de la concentration révélée par SAXS en se rapprochant de la surface de la membrane.

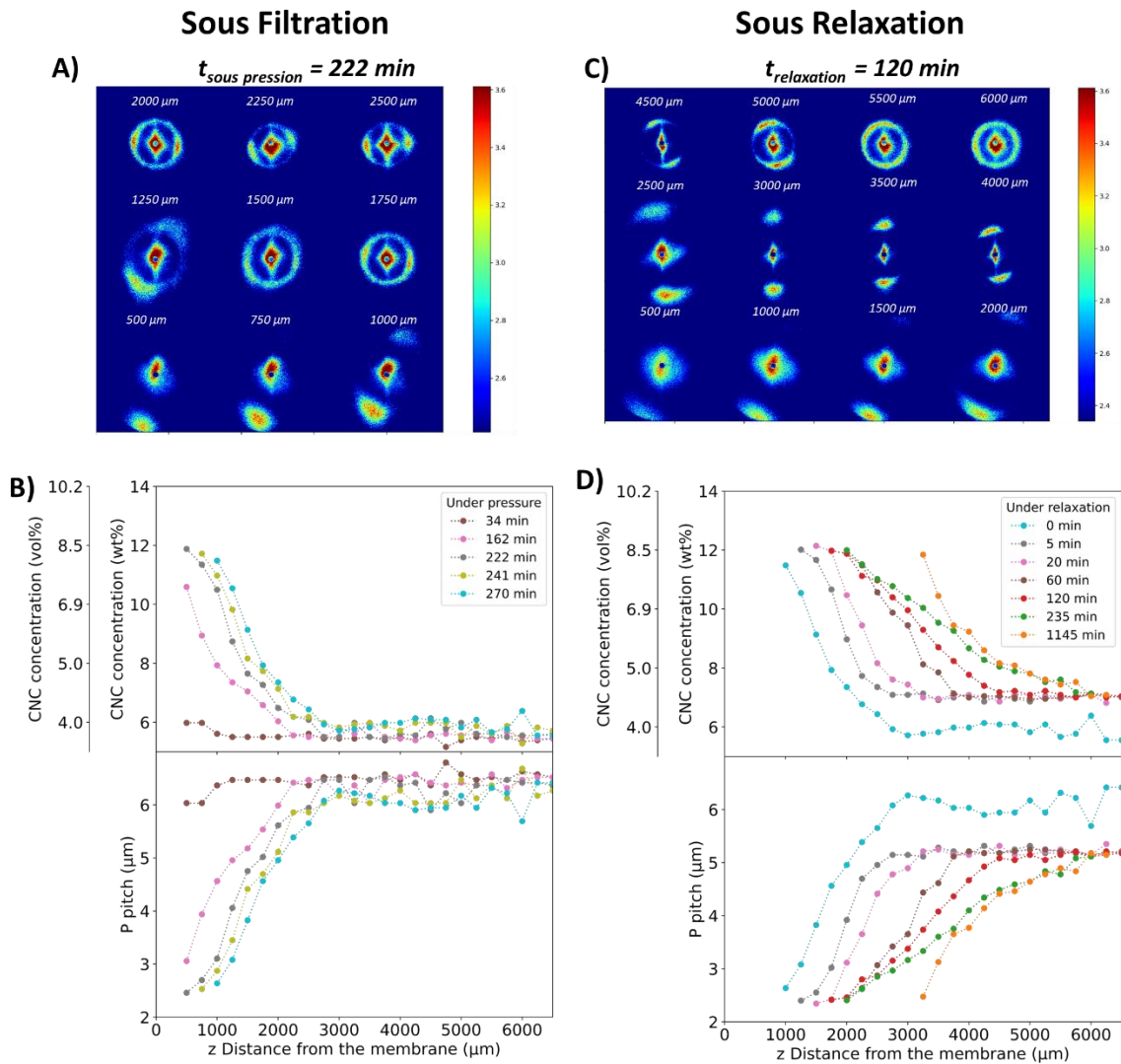


Figure 3.9 : A) Spectres SALS 2D enregistrés sous pression au temps de filtration $t_f = 222$ min ($C_{\text{NCC}} = 6 \text{ wt\%}$, $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, T_{amb} , $SD = 10 \text{ m}$) et B) évolution des profils de concentration et de pas en fonction de z et du temps de filtration. C) Spectres SALS 2D pendant la relaxation à $t_r = 120$ min ($C_{\text{NCC}} = 6 \text{ wt\%}$, $\Delta P = 0 \text{ bar}$, T_{amb} , $SD = 10 \text{ m}$) et D) évolution des profils de concentration et de pas en fonction de z et du temps de relaxation.

Pour ces expériences effectuées sous SALS, la légère inclinaison dans le sens horaire de cet axe cholestérique peut être expliquée comme suit. De l'air comprimé est appliqué sur un seul côté de la cellule, créant une variation de pression longitudinale le long de la membrane depuis l'entrée de la cellule jusqu'à la sortie, induisant une légère inclinaison dans le sens horaire des NCC par rapport à la surface de la membrane. Lors de la structuration induite par la pression transmembranaire et l'augmentation de la concentration, cette inclinaison des NCC individuelles induit également une inclinaison dans le sens horaire de leur organisation cholestérique par rapport à l'axe vertical, comme observé dans la **Figure 3.9A** près de la surface de la membrane.

Le degré d'anisotropie des spectres SALS 2D dans la **Figure 3.9A** fût difficile à déterminer en raison de la troncature des spectres de diffusion enregistrés à $z = 500$ et $750 \mu\text{m}$ (les plus proches de la membrane). Cependant, la forte anisotropie près de la membrane, diminuant au fur et à mesure que l'on s'en éloigne, est en corrélation avec la diminution de la concentration. Ce phénomène est donc analogue à celui observé par SAXS, mais à une échelle correspondant aux structures cholestériques.

Les spectres de diffusion 2D ont été intégrés pour obtenir l'intensité diffusée azimutale moyenne $I(q)$ afin de quantifier la concentration dans le dépôt. Ces courbes contiennent un pic d'intensité correspondant à la valeur du pas (**Figure 3.10**). Comme montré précédemment, et puisque le pas est directement lié à la concentration (**Figure 3.4B**), la concentration de NCC le long du dépôt a été déterminée (**Figure 3.9B**). Ces résultats mettent en évidence la formation d'un dépôt concentré près de la membrane avec un gradient de concentration, ce qui est en accord avec les résultats SAXS. Les couches de dépôt deviennent plus denses au fil du temps, par exemple à $1250 \mu\text{m}$ de la surface de la membrane, la concentration est passée de $7.2 \text{ wt}\%$ à $10.4 \text{ wt}\%$ en près de 2 heures. L'épaisseur du dépôt concentré a augmenté de 2250 à $3000 \mu\text{m}$ en 2 heures, comme déduit des données SAXS. Les concentrations supérieures à $14 \text{ wt}\%$ n'ont pas pu être déterminées, car elles correspondent à des pics de diffusion hors de la portée du détecteur.

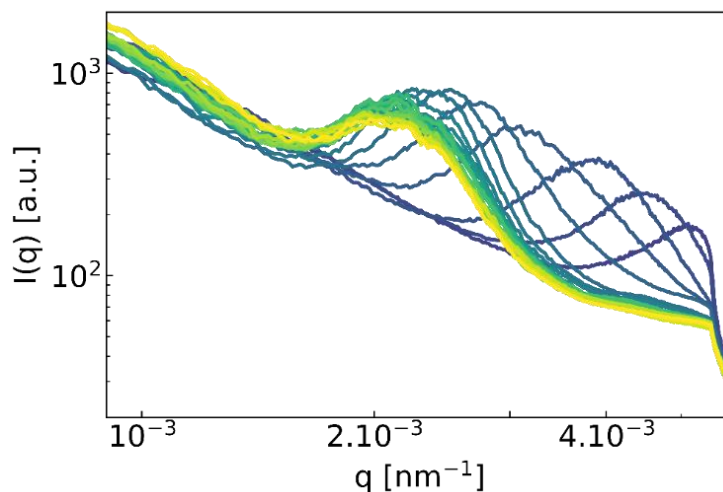


Figure 3.10 : Courbe $I(q)$ SALS à $t_f = 222$ minutes sous pression d'une suspension à $6 \text{ wt}\%$ en NCC.

De même, l'évolution du pas en fonction du temps de filtration à proximité de la membrane montre une diminution avec l'augmentation du temps de filtration, passant de

6 à 2.5 μm en 236 minutes (**Figure 3.9B**). Pour tous les temps de filtration, le pas augmente avec la distance par rapport à la surface de la membrane, suivant une tendance inverse à celle de la concentration.

La combinaison du SALS avec la filtration frontale apparaît comme un outil original et nouveau pour comprendre comment se structurent les dépôts, non plus à l'échelle de la particule, mais à des échelles plus grandes. Appliquer aux objectifs du projet de recherche, l'utilisation de ces outils doivent permettre de comprendre comment cette organisation à grande échelle peut modifier les paramètres structuraux (mécaniques, perméation au gaz, optiques) des nanocomposites qui seront formés.

3.2 Sous relaxation

Le suivi de la relaxation par SALS a révélé le même phénomène d'homogénéisation de la concentration que celui observé par SAXS, avec un gradient de concentration se déplaçant vers des valeurs croissantes de z à mesure que le temps de relaxation augmente (**Figure 3.9D**). Cependant, cette observation se situe à l'échelle de la structure cholestérique (micrométrique). Contrairement aux conditions sous pression, la concentration loin de la membrane augmente progressivement pendant la relaxation. Comme le montre la **Figure 3.9D**, à 3500 μm de la surface de la membrane, la concentration est passée de 6.2 wt% sous pression à $t = 270$ min à 11.2 wt% après 1145 min de relaxation. Ce phénomène pourrait être attribué à la diffusion du dépôt concentré dans toute la cellule pendant la relaxation, diluant la concentration initialement élevée près de la membrane vers des distances plus grandes de la membrane. Il convient de noter que les parties issues du dépôt concentré conservent leur orientation initiale, comme le montre le SAXS à l'échelle des NCC. Cela est clairement visible en SALS avec des spectres 2D fortement anisotropes, orientés globalement verticalement sur une plus grande région de la cellule de filtration jusqu'à 4500 μm (**Figure 3.9C**). De plus, les spectres de diffusion entre 2500 et 4000 μm semblent être encore plus anisotropes que ceux observés sous pression. Cela montre que les couches les plus orientées, précédemment difficiles à observer près de la surface de la membrane, se sont déplacées vers le haut dans la cellule de filtration et sont maintenant détectables avec le faisceau laser.

Ce phénomène impliquant la préservation de l'orientation structurale cholestérique pendant la relaxation n'a jamais été observé auparavant. Cela montre que les structures

cholestériques qui étaient orientées globalement verticalement près de la membrane par filtration diffusent avec un mouvement global vers le haut de la cellule sans grand changement de désorientation ou de désorganisation (même observation de l'orientation qu'à l'échelle des NCC par SAXS). Le système semble présenter un comportement élastique qui découlerait des forces d'interaction élevées au sein de l'organisation cholestérique plutôt que d'un comportement fluide, qui subirait davantage de réorganisation sous l'effet de phénomènes diffusifs. De plus, cela s'est produit sur toute la longueur de la cellule, entraînant une organisation homogène sur l'ensemble du dépôt, comme discuté précédemment.

Le fait que la concentration et l'anisotropie s'homogénéisent sur une plus grande région du dépôt lors de la relaxation comparativement à sous pression, peut potentiellement s'expliquer par une diffusion globale des régions très concentrées près de la membrane dans toute la cellule de filtration. Nous pouvons illustrer ce phénomène en utilisant une analogie avec un ressort très contraint qui s'étend lorsqu'il est libéré de cette pression, augmentant ainsi sa taille mais avec plus d'espacement.

Ici, nous avons montré qu'à partir d'une concentration de 6 wt% avec une fraction de phase cholestérique élevée (80 v%), les structures cholestériques deviennent orientées et plus denses dans la couche concentrée près de la surface de la membrane. Cependant, quelle serait la situation si la concentration initiale de NCC à filtrer se trouve dans la région isotrope du diagramme de phase ? Pour répondre à cette question, une suspension de NCC à 2 wt% a été filtrée dans des conditions identiques.

4 Filtration à 2 wt% en NCC suivie par SALS *in situ*

Une suspension de NCC à 2 wt% a été filtrée dans les mêmes conditions, mais pendant des durées beaucoup plus longues, et sa structuration a été suivie par SALS. Les spectres SALS 2D à 220 h de filtration sont montrés dans la **Figure 3.13A**. La présence d'anneaux de diffusion montre la présence d'une structure cholestérique même si, à l'étape initiale, la suspension était dans la phase isotrope. Ce qui résulte d'une augmentation de la concentration. Par conséquent, comme pour la filtration de la suspension à 6 wt%, les profils de concentration (**Figure 3.13B**) ont été calculés à partir des spectres de diffusion 2D intégrés. La **Figure 3.13B** illustre l'évolution de la concentration en NCC à différents moments de la filtration en fonction de la distance z par rapport à la surface de la

membrane. Ces résultats démontrent la formation d'un dépôt concentré près de la surface de la membrane, caractérisé par un gradient de concentration, ce qui est conforme aux résultats précédents. De plus, les couches de dépôt sont devenues plus denses avec le temps. Par exemple, à une distance de 7000 μm de la surface de la membrane, la concentration est passée de 6.91 à 10.26 wt% en 77 h (de $t_f = 143$ à 220 h). Cette densification semble plus lente que celle observée pour l'échantillon de NCC à 6 wt%. Cela peut s'expliquer en partie par la quantité initiale de particules, qui est plus faible dans l'échantillon de NCC à 2 wt%, ce qui signifie que le dépôt formé par cet échantillon met plus de temps à se densifier.

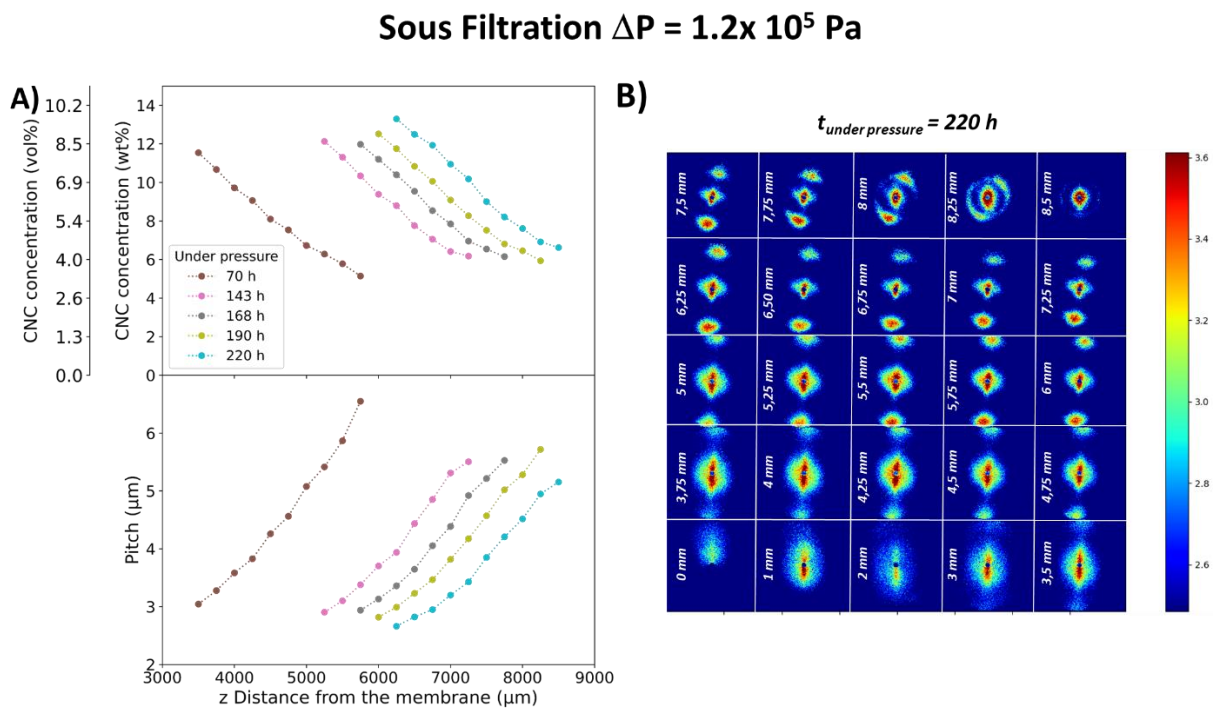


Figure 3.11 : A) Spectres SALS 2D à 220 h de filtration ; B) et évolution des profils de concentration et de pas en fonction de z et du temps de filtration à partir d'une suspension de NCC initiale à 2 wt%.

Pour l'échantillon à 2 wt%, le même phénomène d'orientation de structure cholestérique qu'avec l'échantillon à 6 wt% a été observé dans le dépôt concentré. Cependant, dans le cas de la suspension à 2 wt%, l'orientation des structures cholestériques dans le dépôt concentré est bien arrangée avec une meilleure orientation très proche de la verticale de l'axe hélicoïdal que dans le cas de l'échantillon à 6 wt% (**Figure 3.9A** et **Figure 3.13A**). Cette différence peut s'expliquer par le fait qu'à 6 wt%, il y a déjà 80 v% de phase anisotrope au repos et des forces d'interaction colloïdale plus élevées.

À faible concentration de NCC (2 wt%), l'auto-organisation semble être plus rapide qu'à des concentrations plus élevées (6 wt%). Ce changement dans la vitesse de la densification est lié au changement de viscosité de la suspension (10 fois plus faible à 2 wt% qu'à 6 wt% (**Figure 3.12**)), et qui découle de forces d'interaction colloïdale plus faibles à 2 wt% qu'à 6 wt%.

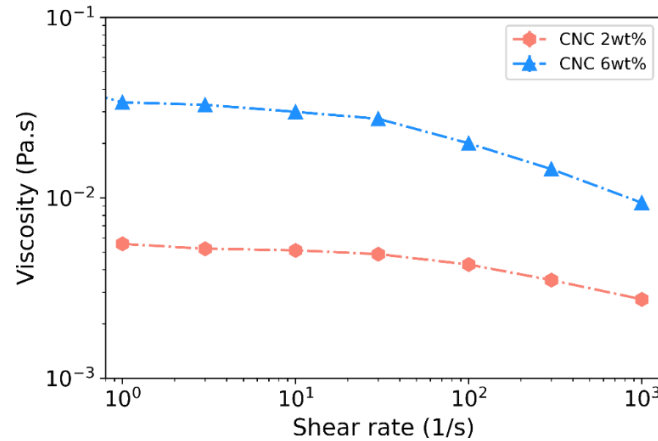


Figure 3.12 : Courbes d'écoulement de suspension de NCC à 2 et 6 wt%

Sous l'effet d'une force de pression transmembranaire équivalente, le système avec une capacité de réorganisation plus lente (2 wt%) se concentre plus rapidement et plus facilement vers la membrane. Il s'agit d'un phénomène de filtration bien connu, pour lequel il a été démontré, de manière contre-intuitive, qu'à partir d'une concentration plus faible, des niveaux de concentration plus élevés peuvent être atteints à la surface de la membrane à une pression transmembranaire équivalente. Cet effet conduit à une meilleure organisation et orientation des particules près de la membrane en partant d'un domaine plus dilué, car les forces colloïdales sont suffisamment faibles par rapport aux forces locales de pression et d'écoulement autour des particules anisométriques, ce qui les amène à se déposer parallèlement à la surface de la membrane. À partir d'une concentration plus élevée en particules, ici à 6 wt%, les forces colloïdales et les cinétiques de réorganisation de phases cholestériques s'opposent plus fortement aux cinétiques de concentration et d'organisation induites par la filtration, et réduisent la capacité des forces de pression et d'écoulement locales à déposer des particules parfaitement orientées sur la surface de la membrane.

Les spectres SALS 2D enregistrés à 7 mm de la membrane à différents moments de filtration sont montrés dans la **Figure 3.13**. Après 70 h de filtration, aucune diffusion n'a été observée, ce qui s'explique par le fait que la suspension à 2 wt% était isotrope (**Figure**

3.). Par la suite, avec le temps, le dépôt concentré a augmenté, atteignant 7 mm à 143 h, lorsque l'anneau de diffusion caractéristique de la phase cholestérique est apparu sans orientation particulière de l'axe hélicoïdal. Les spectres de diffusion sont devenus anisotropes avec le temps et la distance entre les pics de diffusion a augmenté, correspondant à une diminution de la valeur du pas et, par conséquent, à une augmentation de la concentration avec le temps de filtration. La **Figure 3.13** montre comment la CPC se structure pendant la filtration. L'apparition de l'anneau de diffusion entre 70 h et 143 h, est la conséquence de l'augmentation de la concentration des NCC avec le processus de filtration, conduisant à la formation de tactoïdes orientés de manière aléatoire. Ces résultats montrent pour la première fois la structuration de suspensions de NCC en phase cholestérique sous filtration. Ensuite, entre 143 h et 168 h dans la **Figure 3.13**, avec l'augmentation du temps de filtration et de la concentration, le volume occupé par les tactoïdes augmente par des mécanismes de coalescence et la structure cholestérique s'oriente avec un axe hélicoïdal presque perpendiculaire à la surface de la membrane (avec une légère inclinaison). Les tactoïdes vont ainsi s'orienter et former une zone cholestérique continue, faisant partie de la CPC. Enfin, avec l'augmentation du temps de filtration, le pas de cette zone cholestérique continue de diminuer avec l'augmentation de la concentration (de 168 h à 220 h dans la **Figure 3.13**).

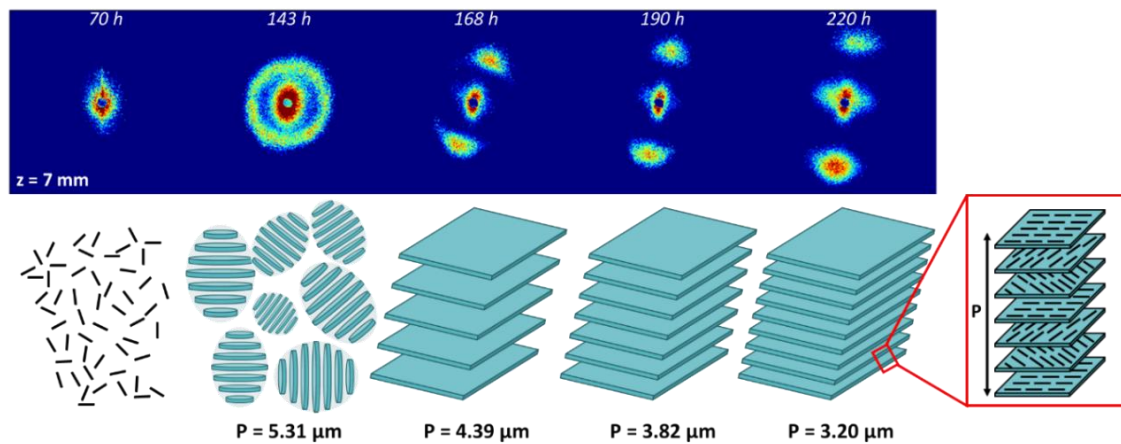


Figure 3.13 : Evolution dans le temps du spectres SALS à $z = 7$ mm à partir d'une suspension NCC initiale à $C = 2$ wt% et schémas montrant l'apparition de la structure cholestérique avec des tactoïdes orientés de manière aléatoire, puis la formation d'une organisation cholestérique continue orientée avec l'évolution de son pas dans le temps.

Cette observation par SALS du phénomène de coalescence des tactoïdes pour former une zone cholestérique continue avec une concentration en NCC croissante a notamment été démontrée lors du séchage par évaporation (P.-X. Wang, Hamad, et

MacLachlan 2016) ou de la filtration VASA (Z. Wang et al. 2020) d'une suspension de NCC/polymère.

5 Caractérisation *ex situ* du dépôt de filtration de NCC

Dans les sections précédentes, nous avons montré que l'ultrafiltration frontale de suspensions de NCC aboutit à la formation de dépôts concentrés texturés présentant une structure cholestérique. Une suspension à 2 wt% a été filtrée pendant 14 jours, et l'hydrogel concentré formé à la surface de la membrane (**Figure 3.14**) a été séché à l'air libre pendant 48 heures pour former un dépôt épais et autoportant. La littérature rapporte qu'un état cholestérique partiel ou complet (comme dans notre cas) évite la formation de tactoïdes orientés de manière aléatoire lors du séchage, ce qui sinon induirait des défauts dans la structure du matériau sec final (Park et al. 2014; Frka-Petesic et al. 2023).

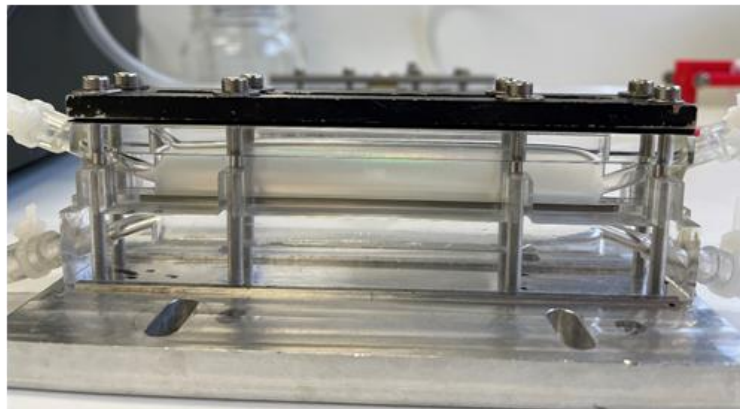


Figure 3.14 : Photographies du dépôt dans la cellule de filtration.

Le dépôt a été caractérisé par DRX dans deux directions. Le long de l'axe y défini dans la **Figure 3.15A**, donc parallèle à la membrane, le spectre est fortement anisotrope et contient des arcs associés aux plans cristallographiques des NCC (**Figure 3.15B**). Les réflexions $hk0$ (c'est-à-dire avec $h = \text{entier}$, $k = \text{entier}$) et $00l$ correspondent respectivement à des plans orientés le long et perpendiculairement au directeur des bâtonnets. La distribution des arcs dans le spectre est ainsi cohérente avec des NCC globalement parallèles à la surface de la membrane. L'aspect du spectre WAXD enregistré le long de l'axe x est similaire (**Figure 3.15D**). Le long de l'axe z, donc perpendiculairement à la membrane et parallèlement à la pression appliquée, le spectre est isotrope, contenant des anneaux de diffraction au lieu d'arcs (**Figure 3.15C**). Cela

montre qu'en projection, les NCC adoptent une large gamme d'orientations. De plus, le fait i) que la réflexion 013 soit absente dans la **Figure 3.15B**, ii) qu'elle soit relativement plus forte que ce qui est attendu dans le spectre de poudre de NCC orientés aléatoirement (French 2014), et iii) que la réflexion fine 004 soit absente, suggère une uniplanarité significative des NCC. La combinaison des informations obtenues dans les différentes directions à l'échelle moléculaire est donc cohérente avec une organisation cholestérique des NCC, comme déduit précédemment à partir des données SAXS et SALS.

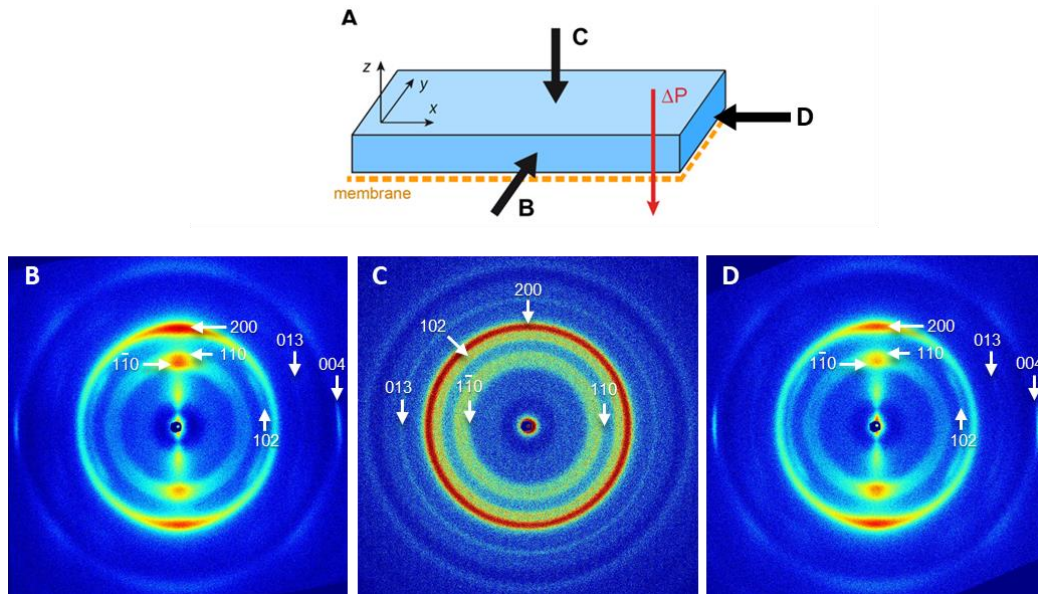


Figure 3.15 : Les spectres 2D DRX enregistrés selon deux directions du dépôt sec de NCC, tel que défini en A : parallèle (B) et perpendiculaire (C) à la surface et (D) en vue axiale. L'indexation correspond à celle de l'allomorphe cellulose I β (French 2014).

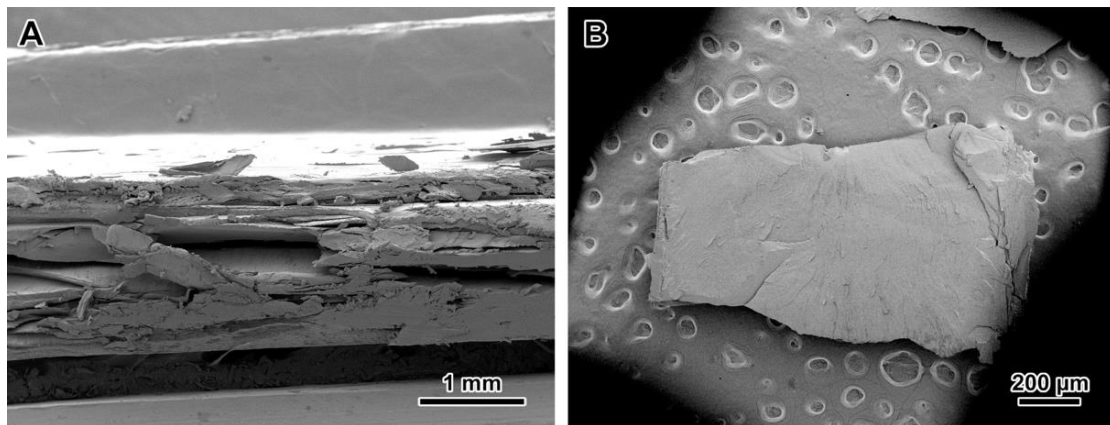


Figure 3.16 : Images MEB à faible grossissement de deux fragments préparés en fracturant le dépôt NCC sec perpendiculairement (A) et parallèlement (B) à la surface.

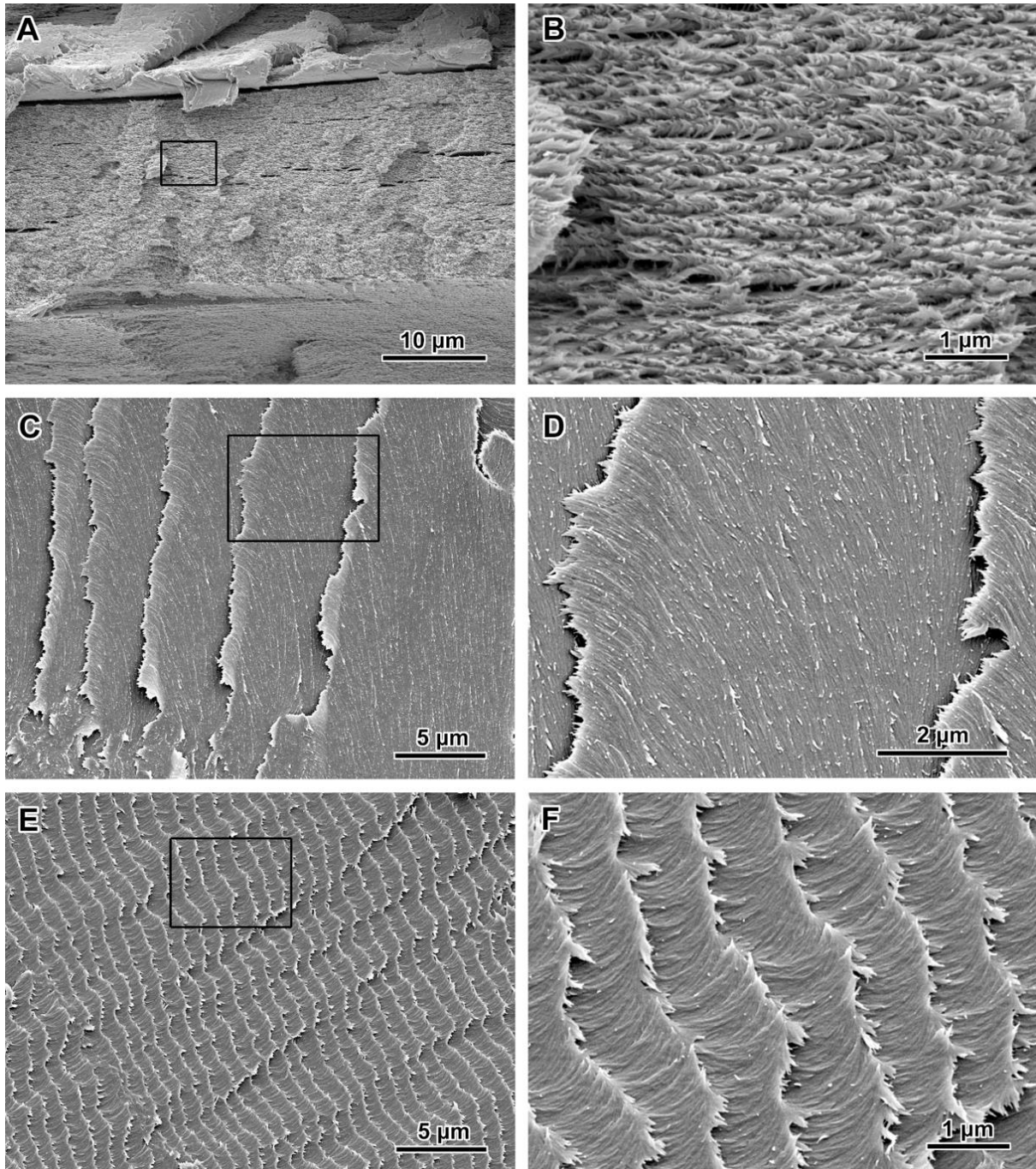


Figure 3.17 : Images MEB de fragments préparés en fracturant le dépôt NCC sec perpendiculairement (A,B) et parallèlement (C-F) à la surface. Des vues à faible grossissement des fragments sont présentées dans la Figure 3.16. Les images en B, D et F sont des vues à plus fort grossissement des régions indiquées par un rectangle noir en A, C et E, respectivement. En A et B, la surface de rupture est presque perpendiculaire à la surface du dépôt, tandis qu'en C et D, elle est presque parallèle à la surface du dépôt. E et F correspondent à une fracture oblique.

Les images MEB des sections transversales du dépôt fracturé sont présentées dans les **Figure 3.17** et **Figure 3.18**. Il est important de noter que, bien que l'objectif soit de fracturer le dépôt dans des plans perpendiculaires à l'axe y (vue longitudinale) et à l'axe

z (vue planaire), tels que définis dans la **Figure 3.15A**, les surfaces résultantes sont très irrégulières, avec une large gamme d'orientations locales de surface, en raison de la variété des chemins de moindre résistance dans la structure. Par conséquent, les images sélectionnées sont celles des régions que nous supposons être les plus proches du plan d'observation escompté. La structure observée dans la section transversale longitudinale révèle une organisation en couches (**Figure 3.17A et B**). L'orientation de ces bandes parallèles à la surface de la membrane est cohérente avec l'orientation planaire adoptée par les NCC lors de la filtration, comme démontré par les analyses SAXS, SALS et DRX. La période des pseudo-couches dans la **Figure 3.17B** est d'environ 200 nm, ce qui est plus petit que le demi-pas de la structure cholestérique déterminée par SALS, dû au séchage qui continue de concentrer la structure.

Lorsque le dépôt est fracturé perpendiculairement à l'axe z, des lamelles superposées sont observées dans lesquelles les NCC semblent être assez parallèles sur plusieurs micromètres (**Figure 3.17C et D**), ce qui est cohérent avec l'organisation des NCC dans une pseudo-couche individuelle de la structure cholestérique. Comme l'orientation relative des NCC dans les lamelles voisines semble similaire, une lamelle correspond probablement à un demi-pas de la structure et seules quelques couches supérieures peuvent être visibles à la surface. Cependant, à l'intérieur de chaque lamelle, les couches de NCC voisines tournent les unes par rapport aux autres sur une plage angulaire de 180° , ce qui explique pourquoi le motif DRX dans la **Figure 3.15C**, qui intègre toute l'épaisseur du dépôt, est isotrope.

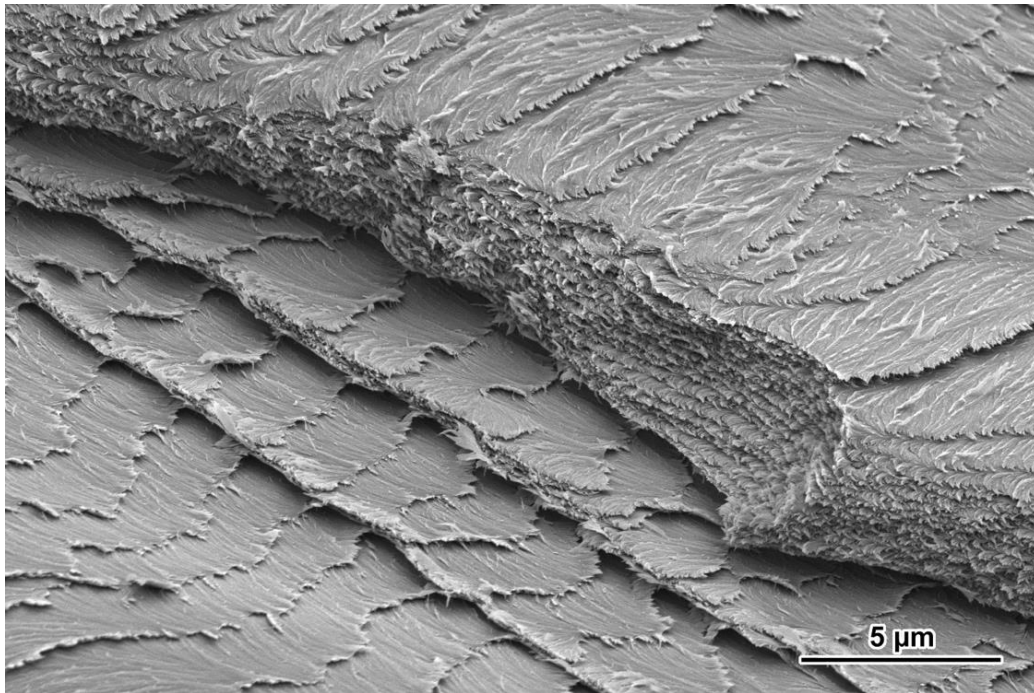


Figure 3.18 : Fracture superficielle d'un fragment de dépôt de NCC sec exposant deux types de plan de fracture, l'un étant principalement perpendiculaire et l'autre parallèle à la surface du dépôt.

L'image de la **Figure 3.18** montre une région du dépôt dans laquelle des plans de fracture distincts sont visibles, ressemblant étroitement à ceux des **Figure 3.17A et C** : une "falaise" avec des couches étroitement espacées correspondant à une vue longitudinale du matériau superposée à des lamelles correspondant à une vue plus planaire de la structure cholestérique.

Lorsque le plan de fracture est orienté de manière aléatoire, des arches de Bouligand régulièrement espacées sont observées, typiques de l'organisation cholestérique décrite dans divers travaux (Bouligand 1972; 2008; Majoinen et al. 2012) (**Figure 3.11E et F**). L'espacement apparent des arches varie en fonction de l'angle du plan de fracture par rapport à l'axe de la structure cholestérique.

L'observation de la structure cholestérique des NCC dans les images SEM est en corrélation avec les analyses SALS, montrant que la structure cholestérique est orientée avec l'axe hélicoïdal globalement perpendiculaire à la surface de la membrane. La régularité de la structure en couches périodiques (**Figure 3.17A et B**) montre que la concentration en NCC est homogène sur de grandes régions du dépôt, comme cela a été démontré lors de l'étude de la relaxation des NCC et amplifié par le séchage (temps de relaxation long).

6 Aide à la compréhension des structures

cholestériques observable en MEB

La **Figure 3.19A**, permet de mieux comprendre l'organisation cholestérique des NCC lors d'une observation MEB suivant les angles de coupes. A noter, la **Figure 3.20** est la même que la **Figure 3.19A** mais modifiée pour être observable avec des lunettes 3D, ce qui rend la compréhension suivante plus facile.

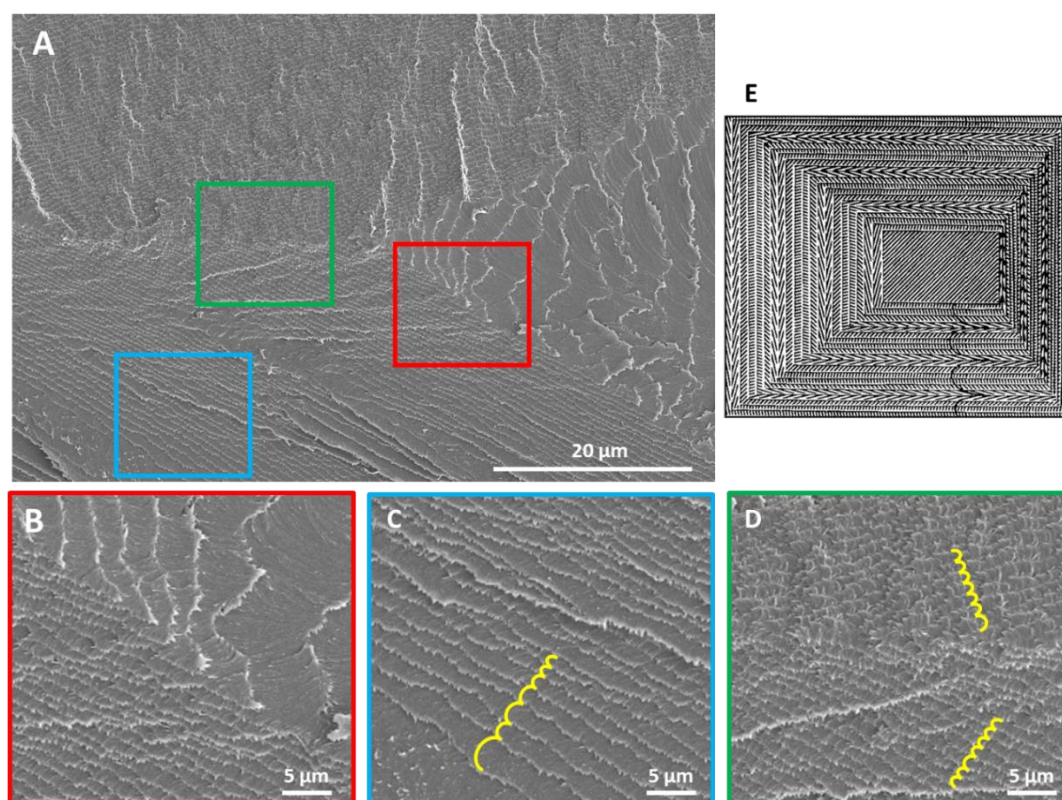


Figure 3.19 : (A) Image MEB d'un fragment préparé en fracturant le dépôt NCC sec. (B) zoom de l'image A, montrant la transition entre la vue de la coupe dans l'axe z et celle dans l'axe x avec un certain angle. (C) Zoom de l'image A, montrant la variation de la largeur des arcs. (D) Zoom de l'image A, montrant la concavité opposée des arcs suivant la zone supérieur et inférieur de l'image A. (E) Schéma du modèle de l'origine des arcs dans les sections obliques d'un système fibreux à torsion régulière de (Bouligand 2008).

La **Figure 3.19A** montre très clairement l'influence qu'à l'angle de la coupe sur la morphologie de la structure cholestérique observée en MEB. En effet, sur cette **Figure 3.19A** on peut observer 3 directions de coupes différentes. Sur la droite de l'image on retrouve une vue planaire (coupe suivant l'axe z) montrant des feuillets à plat avec des lignes sur le dessus qui sont orientées et qui tourne dans la même direction sur chaque feuillet. Ces lignes peuvent correspondre à l'orientation des NCC. Lorsque l'on regarde la

Figure 3.19B, correspondant à la transition entre la zone de droite plutôt planaire et la zone inférieure qui semble être une coupe dans le plan x avec un certain angle, on comprend alors que dans chaque feuillet il y a la rotation des NCC à 180°. C'est par la suite ce qui donne cette perspective de ligne et d'arc observables sur la partie inférieure et supérieure de la **Figure 3.19A**.

Les **Figure 3.19A** et **Figure 3.20**, sont une bonne illustration du schéma fait par Y. Bouligant, sur le modèle de l'origine des arcs dans les sections obliques d'un système fibreux à torsion régulière **Figure 3.19E** (Bouligand 2008). Comme le suggère Bouligant dans son modèle, la largeur des arcs est modifiée suivant l'oblicité de la coupe d'observation. Cela est bien visible sur la partie inférieure de la **Figure 3.19C**, où la coupe n'est pas régulière et montre des différences de taille d'arcs. Également, on peut voir l'orientation opposées des concavités des arcs (**Figure 3.19D**) entre la partie supérieure et inférieure de la **Figure 3.19A**.

les **Figure 3.19A** et **Figure 3.20** montrent bien que la structure cholestérique obtenue est régulière sur une zone étendue et que ce sont des ensembles de couches qui tournent ensemble pour former une structure cholestérique continue, et non de simples hélices collées entre elles, comme l'on peut voir dans certains schémas simplifiés.

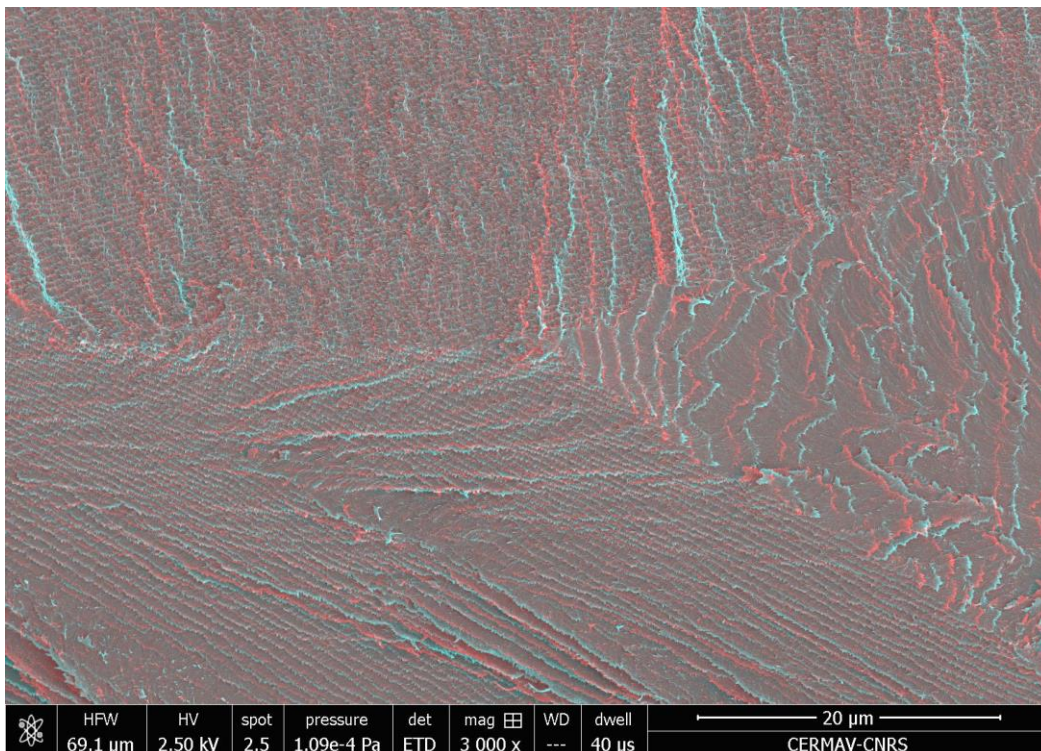


Figure 3.20 : Image MEB 3D d'un fragment préparé en fracturant le dépôt NCC sec, montrant 3 orientations de coupes différentes.

7 Conclusion

Les mécanismes d'organisation et d'orientation des NCC lors de l'ultrafiltration frontale sous pression et lors du relâchement de la pression ont été étudiés du point de vue structural sur des échelles de longueur allant du nanomètre au micromètre par SAXS et SALS *in situ*. Sous pression, les NCC dans la couche de polarisation de concentration sont orientés avec leur directeur parallèle à la surface de la membrane, ce qui favorise la formation de structures cholestériques avec l'axe des hélices orienté globalement perpendiculairement à la surface de la membrane. De plus, à l'intérieur de la CPC, un gradient de concentration a été établi en fonction de la distance à la membrane, conduisant à un gradient de pas de la structure cholestérique. Enfin, par la filtration exécutée à partir d'une région isotrope diluée du diagramme de phase, les structures cholestériques formées sont mieux organisées et orientées qu'une filtration effectuée à partir d'une suspension appartenant au domaine biphasique du diagramme de phase. Pour la première fois, l'auto-organisation des NCC sous la forme de structures cholestériques orientées avec un gradient de pas dans la CPC a été mise en évidence.

Sous relaxation de la pression transmembranaire, une diffusion globale des organisations cholestériques de la couche concentrée près de la surface de la membrane vers la région supérieure plus diluée de la CPL a été observée. Il en résulte une homogénéisation de la concentration dans tout le dépôt mais qui conserve l'orientation moyenne induite par le processus de filtration. La nouveauté réside dans le fait que les NCC organisés dans une structure cholestérique par filtration conservent leur orientation même après l'arrêt de la pression transmembranaire. Ce phénomène a été expliqué par un comportement élastique du système dû aux fortes forces d'interaction à concentration élevée en NCC qui ne seraient pas perturbées par la diffusion induite par le flux autour des objets lors de la relaxation de la pression. Enfin, l'observation d'arcs de Bouligand dans les images MEB de dépôts sectionnés a confirmé que la structure cholestérique était préservée lors du séchage du dépôt.

L'analyse des dépôts par DXR suivant trois directions d'observation a permis de conclure à une organisation uniplanaire significative des NCC, et complète les observations de SAXS et de SALS pour confirmer la formation d'une structure à

organisation et orientation homogène depuis l'échelle moléculaire en passant par l'échelle nanométrique jusqu'à l'échelle micrométrique.

Ces travaux ont permis de mieux comprendre les phénomènes impliqués dans la filtration des nanocristaux de cellulose. Nous avons montré qu'en contrôlant les paramètres de filtration, il était possible de contrôler l'orientation et la concentration des particules, ainsi que le pas de la structure cholestérique sur une large gamme d'échelles de longueur. Ces résultats confirment ainsi l'intérêt d'utiliser cette approche pour fabriquer des matériaux cellulosiques fonctionnels avec des orientations et des organisations de NCC contrôlées sur plusieurs échelles de longueurs.



Chapitre 4 :

Recherche d'un polymère photopolymérisable et hydrosoluble



1	Cahier des charges	147
2	Données bibliographiques	148
3	Tests des polymères avec les NCC.....	154
4	Conclusion.....	159

Ce chapitre présente les différents essais réalisés afin de trouver un polymère photopolymérisable UV présentant une bonne compatibilité avec les NCC. Trois polymères, l'alcool polyvinylique-styrylpyridinium (PVA-SBQ), la polyvinylpyrrolidone (PVP) et le polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA), ont été retenus après une recherche dans la littérature scientifique. Ces 3 polymères ont été testés pour évaluer s'ils répondaient ou non au cahier des charges défini pour la fabrication de nanocomposites à base de NCC par réticulation UV.

1 Cahier des charges

Il a été montré dans la partie précédente que la filtration de suspensions de NCC suivie par un séchage à l'air libre permettait de générer des structures stratifiées avec une uniformité d'orientation au sein des couches sur des distances jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Cependant, il a également été montré que des phénomènes de relaxation partielle pouvaient se produire en fin de filtration conduisant à la perte de toute la structure orientée et de la couche concentrée formées lors de la filtration. Cela avait été également montré dans une étude précédente sur la filtration tangentielle d'une suspension de Laponite (Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Dufresne, et al. 2019).

Ainsi l'objectif est de contrecarrer la relaxation en figeant la structure qui est présente lors de la filtration afin d'obtenir des nanocomposites fonctionnels visant différents domaines d'applications tel que l'emballage, la micro-électronique ou l'optique. Différentes techniques peuvent être utilisées pour figer une structure/matériau, cependant la plus facile à mettre en oeuvre dans notre cas est la photopolymérisation UV. Cette technique non invasive, réalisable in situ, consiste à l'utilisation d'un polymère photopolymérisable couplé à un photoinitiateur et réticulable sous rayonnement UV. Dans le cadre de ce projet, le choix du polymère est primordial. Il doit :

- Présenter une bonne compatibilité avec les NCC (conservation d'un comportement cristal liquide).
- Être hydrosoluble.
- Permettre de conserver la structure issue de la filtration ou de la relaxation après polymérisation.
- Être le moins toxique pour pouvoir le manipuler facilement.
- Présenter un coût raisonnable notamment pour des applications à grande échelle.

De ce fait, une recherche bibliographique a été effectuée pour trouver un polymère photopolymérisable UV, compatible avec notre application. Trois polymères ont été retenus : l'alcool polyvinylique-styrylpyridinium (PVA-SBQ), la polyvynilpyrrolidone (PVP) et le polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA).

2 Données bibliographiques

2.1 L'alcool polyvinylique-styrylpyridinium (PVA-SBQ)

L'alcool polyvinylique est un polymère pétrosourcé et biodégradable (Qiu et Netravali 2013; Kopčilová et al. 2013; Abdullah et al. 2017). Un des principaux avantages du PVA est qu'il est hydrosoluble et donc facile à mettre en œuvre (Abdullah et al. 2017). Par conséquent il est utilisé dans de nombreux domaines d'application tel que l'emballage (Abdullah et al. 2017) ou bien encore dans le domaine du médical du fait de son caractère inoffensif pour les tissus vivants (Gaaz et al. 2015; Teodorescu, Bercea, et Morariu 2019). De plus, le PVA est compatible avec les NCC puisque des films de PVA/NCC peuvent adopter une organisation cholestérique comme l'ont montré B. Wang et A. Walther (B. Wang et Walther 2015). Cependant à un ratio en masse de plus de 55% de PVA, l'organisation cholestérique des NCC est perdue (Mashkour et al. 2014).

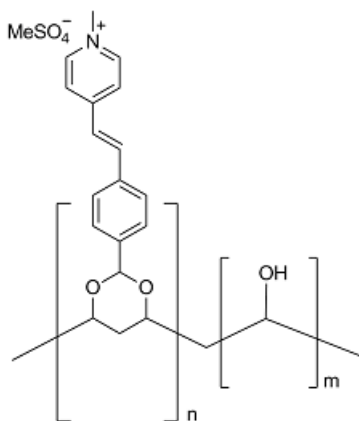


Figure 4.1 : Formule chimique du PVA-SBQ.

Du fait de tous les avantages que peut apporter le PVA, des études se sont intéressées à le rendre photoréticulable (Mühlebach et al. 1997; H. Bai et al. 2018; Ichimura et Watanabe 1980; 1982; Shindo et al. 1995; 1996; Cockburn, Davidson, et Pratt 1996; Liu, Dam, et Pantano 2000; Shindo et al. 2001; 2002; S. Nam et al. 2009; Ichimura

et al. 2012; H. Bai et al. 2015; Li et al. 2020). Une des voies s'est portée sur le greffage de groupements styrylpyridinium (SBQ) sur le PVA (Ichimura et Watanabe 1980; 1982; Shindo et al. 1995; 1996; Cockburn, Davidson, et Pratt 1996; Liu, Dam, et Pantano 2000; Shindo et al. 2001; 2002; S. Nam et al. 2009; Ichimura et al. 2012; H. Bai et al. 2015; Li et al. 2020). C'est dans les années 80 que Ichimura et Watanabe (Ichimura et Watanabe 1982; 1980) arrivent à synthétiser le PVA-SBQ (**Figure 4.1**) mais ce n'est que plus récemment que l'équipe de H. Bai a utilisé le PVA-SBQ (commercial) avec des NCC pour former des hydrogels (H. Bai et al. 2015; Li et al. 2020). Ces hydrogels se sont révélés avoir de très bonnes propriétés adhésives (**Figure 4.2**) et être super-absorbants et résistants. De plus, ces propriétés sont modulables avec le temps et la puissance de l'exposition à la lumière UV. Enfin, le fait d'utiliser seulement du PVA-SBQ, des NCC et de la lumière UV, permet une mise en œuvre de matériau plutôt respectueuse de l'environnement et facile d'utilisation.



Figure 4.2 : Images des hydrogels de PVA-SBQ/NCC de l'équipe d'H. Bai (Li et al. 2020)

2.2 La polyvynilpyrrolidone (PVP)

La polyvynilpyrrolidone (PVP) (**Figure 4.3**), est un polymère pétrosourcé et non biodégradable (Haaf, Sanner, et Straub 1985). La PVP est un polymère hydrosoluble et non toxique, inerte, résistant à la température, biocompatible et qui présente une affinité complexe pour les médicaments hydrophiles et hydrophobes (Bühler 2005; Koczur et al. 2015; Kurakula et G.S.N 2020). De ce fait la PVP est utilisée dans différents domaines d'application : pharmaceutique (Jun et al. 1989; Teodorescu, Bercea, et Morariu 2019; Kurakula et Rao 2020), biomédical (Kurakula et G.S.N 2020; Teodorescu, Bercea, et Morariu 2019), cosmétique (Panda 2000; Le Neindre et Cancouët 2015) et dans l'industrie alimentaire (B. Nair 1998).

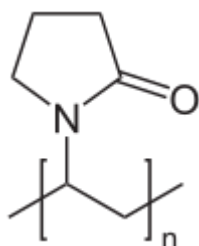


Figure 4.3 : Formule chimique du PVP.

Y. Gao et Z. Jin, ont montré que les NCC sont capables de former des films avec une structure cholestérique en présence de PVP (Gao et Jin 2018). Ils ont mis en évidence qu'à un ratio en masse supérieur à 70% en PVP, on commence à observer la perte de la structure cholestérique homogène (**Figure 4.4**).

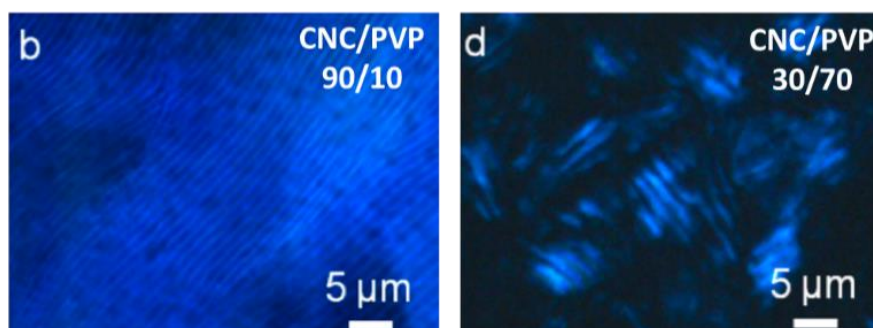


Figure 4.4 : Images au microscope optique entre polariseurs croisés montrant la perte de la structure cholestérique à partir du rapport massique NCC/PVP de 30/70 (Gao et Jin 2018)

Rosiak et al. ont montré qu'il était possible de faire réticuler directement la PVP dissoute dans l'eau avec des rayonnements de haute énergie (canon à électrons ou rayon gamma) (Rosiak, Olejniczak, et Pękala 1990). Le principe de cette méthode est la radiolyse de l'eau qui forme des radicaux qui conduisent à la réticulation de la PVP. Cependant, pour utiliser cette méthode de réticulation il est nécessaire d'avoir une installation spécifique. Partant de ce constat, Lopérgolo et al. ont cherché à utiliser les rayonnements UV pour remplacer les rayonnements de haute énergie, du fait, que le spectre d'absorption de la PVP est dans une région accessible aux UV (200-280 nm) (Lopérgolo, Lugão, et Catalani 2003). Au final, ils ont réussi à faire photopolymériser la PVP avec une lampe Hg à une longueur d'onde de 254 nm. Ils ont pu montrer que dans ce cas l'oxygène est un réactif important, favorisant la réticulation par la formation de peroxydes suivie de leur décomposition produisant des radicaux. Dans une autre étude, ils ont montré que l'ajout de H₂O₂ permettait d'utiliser une dose d'énergie beaucoup plus faible pour atteindre le même taux de réticulation, 1800 J contre 300 J avec 10 mmol de H₂O₂ (Fechine, Barros, et

Catalani 2004). Ils ont également mis en évidence dans leur étude que lorsque la dose était supérieure à 1.93 kJ, le taux de réticulation diminuait dû au phénomène de scission des chaînes (**Figure 4.5A**). De même, ils ont montré qu'il existait une concentration optimale comprise entre 80 g.L⁻¹ et 100 g.L⁻¹ permettant d'obtenir un taux de réticulation élevé (**Figure 4.5B**).

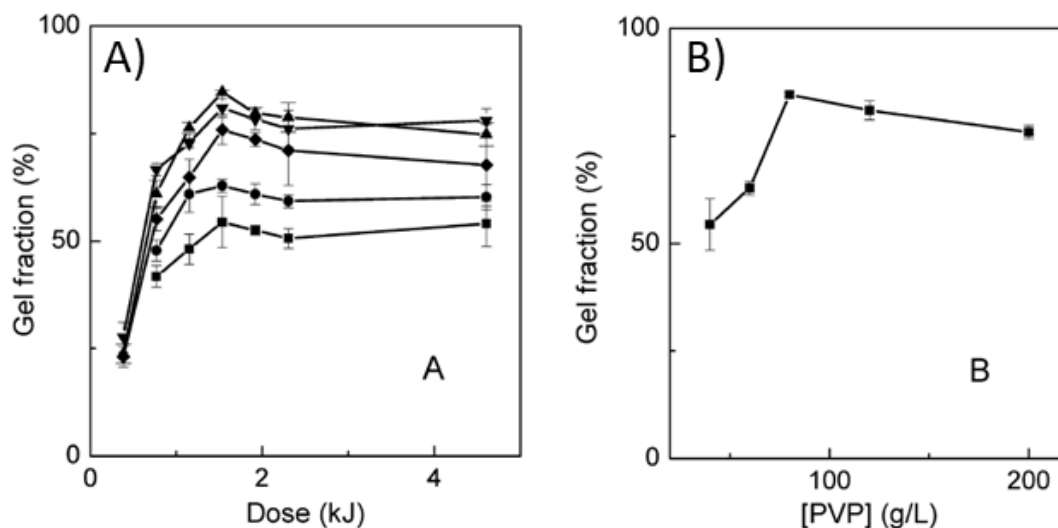


Figure 4.5 : (A) influence de la dose sur le taux de réticulation (carré : 40 mg/ml, rond : 60 mg/ml, triangle : 80 mg/ml triangle à l'envers : 120 mg/ml et losange : 200 mg/ml) (B) Influence de la concentration en PVP sur le taux de réticulation (Lopérgolo, Lugão, et Catalani 2003)

Malgré la facilité de mise en œuvre des hydrogels de PVP, peu d'études se sont penchées sur des applications. On peut citer toutefois Q. G. Zhang et al., qui ont développé des membranes de pervaporation à base de PVP et chitosan réticulable directement au rayonnement UV (Q. G. Zhang et al. 2013). Leurs membranes affichent d'excellentes performances dans la séparation par pervaporation du méthanol/éthylène glycol et de l'eau/éthanol.

2.3 Le polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA)

Le polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA), provient du polyéthylène glycol (PEG) qui est un polymère hydrosoluble et biocompatible utilisé dans de nombreuses applications telles que le médical et les cosmétiques (Padmavathi et Chatterji 1996; Tessmar et Göpferich 2007; Frost et al. 2019). La substitution des groupes hydroxyles terminaux par des acrylates, formant le poly(éthylène glycol) diacrylate (PEGDA) (**Figure 4.6**), permet au polymère d'être réticulé sous UV pour former un réseau polymère tridimensionnel (Nemir, Hayenga, et West 2010).

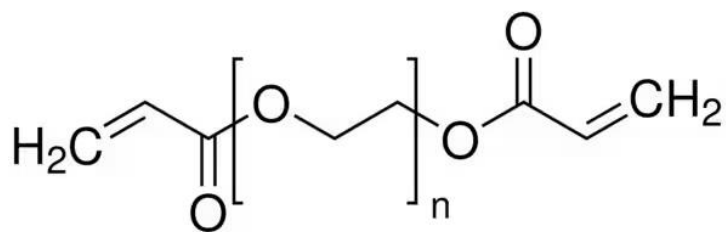


Figure 4.6 : Formule chimique du PEGDA.

Cependant, l'ajout de ces groupements diacrylates le rend moins soluble dans l'eau. En effet, pour les petites masses molaires de PEGDA comme 250 g/mol, il n'y a pas assez de répétitions du motif éthylène glycol, ce qui le rend insoluble dans l'eau. Au contraire, pour les masses molaires supérieures à 250 g.mol⁻¹, il y a assez de répétitions du motif éthylène glycol pour que le polymère soit soluble dans l'eau (Figure 4.7).



Figure 4.7 : Solubilité du PEGDA en fonction de la masse molaire (C. Nam et al. 2018)

Le PEGDA a déjà été associé aux NCC, comme par exemple pour faire des fibres d'hydrogels extrudées et directement photopolymérisées (Hou et al. 2016; 2017). Pour être photopolymérisé, le PEGDA doit être associé à un photoinitiateur qui est généralement le 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone appelé aussi IRGACURE 2959 (I2959).

Le processus de polymérisation du PEGDA est radicalaire et décrit sur la Figure 4.8. Pour l'étape d'initiation, la molécule du photoinitiateur est clivée par la lumière UV et produit ainsi une espèce radicalaire R*. Cette espèce radicalaire va ensuite attaquer une chaîne de PEGDA, produisant un nouveau site radicalaire sur le carbone vinylique de la chaîne de PEGDA. Ce dernier est ensuite libre d'attaquer une autre chaîne de PEGDA, créant une liaison croisée entre les chaînes. Ainsi, la deuxième chaîne de PEGDA devient un centre radicalaire dans la réaction de propagation. Enfin, l'étape de terminaison survient lorsque deux centres radicalaires se combinent.

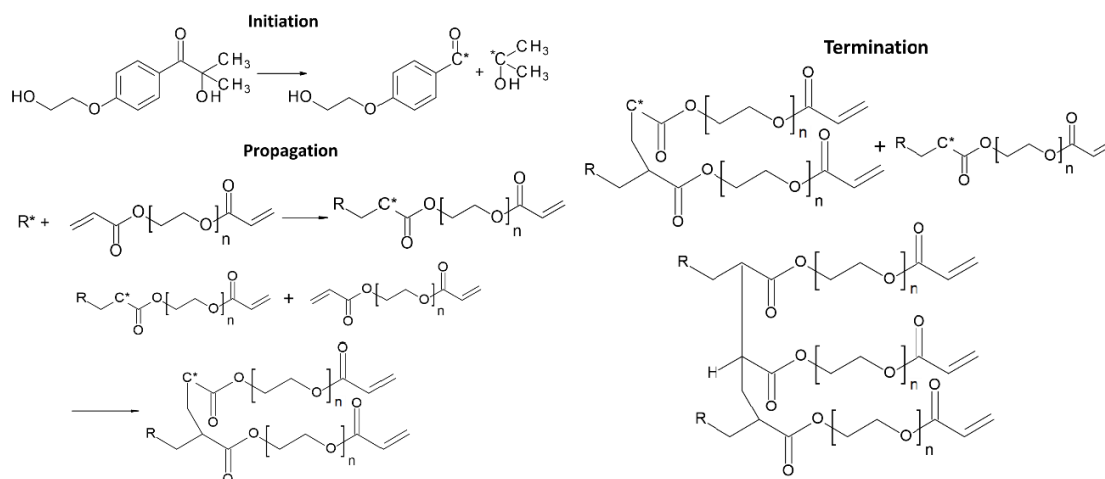


Figure 4.8 : Processus de polymérisation radicalaire du polymère PEGDA : initiation, propagation et terminaison. (Issue de (Eddine 2023))

La photopolymérisation du PEGDA se fait généralement en présence de solvant qui est la plupart du temps de l'eau. Ceci produit des hydrogels avec différents degrés d'hétérogénéité et de porosité du réseau polymère selon la quantité de solvant présente dans le mélange initial. Wu et al ont étudié par cryoMEB la structure d'hydrogels de PEGDA à 700 g.mol^{-1} avec différentes teneurs en eau (**Figure 4.9**) (Y.-H. Wu et al. 2010). Ils ont alors montré qu'à une forte teneur en eau (80 wt%) l'hydrogel formé a une morphologie sous forme de lacets avec une taille de pore régulière assez petite de 150-250 nm, d'apparence constante (**Figure 4.9a**). Lorsque la teneur en eau diminue de 50 wt% (**Figure 4.9b**) et à 0 wt% (**Figure 4.9c**), les structures obtenues sont plus uniformes et non poreuses.

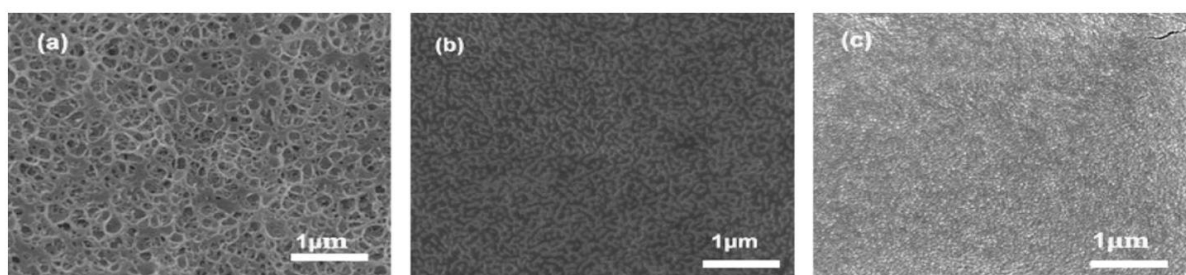


Figure 4.9 : Micrographies CryoMEB de membranes d'hydrogels PEGDA avec (a) 20 wt%, (b) 50 wt% et (c) 100 wt% de PEGDA. (Issue de (Y.-H. Wu et al. 2010))

Enfin, les NCC arrivent à se structurer dans le PEGDA puisqu'une publication de Huang et al. rapporte la fabrication de films avec des couleurs qui varient suivant le pas de la structure cholestérique lorsque le film est immergé dans un mélange éthanol/eau par exemple (**Figure 4.10**) (Y. Huang et al. 2020). Cela est donc prometteur dans le cadre

de ce projet de thèse dont le but est de pouvoir orienter les NCC dans un polymère photopolymérisable pour figer cette structure.

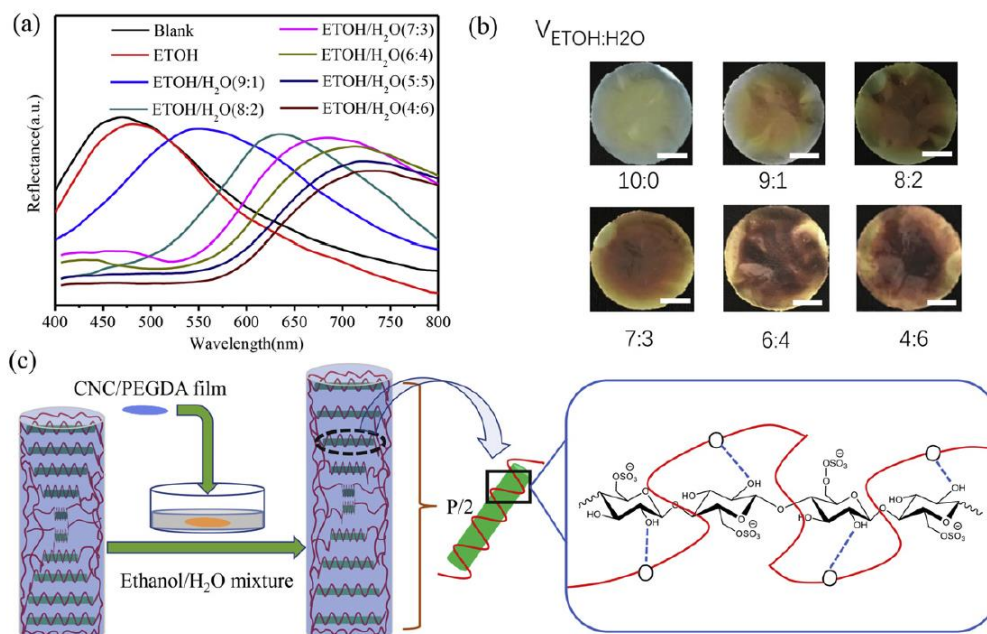


Figure 4.10 : Films fabriqués par Y. Huang et al. à couleur variable lors de l'immersion des films dans un mélange éthanol/eau (Y. Huang et al. 2020).

3 Tests des polymères avec les NCC

3.1 NCC/PVA-SBQ

3.1.1 Test de photopolymérisation UV

Un test de photopolymérisation du PVA-SBQ seul a été réalisé tout d'abord à une concentration de 2 wt%, du fait que la solution mère achetée est à 13.3 wt% et est onéreuse. Cependant cette concentration n'est pas suffisante pour obtenir un hydrogel malgré l'optimisation du temps et de la puissance de la photopolymérisation UV. Dans les articles de l'équipe de H. Bai, ils se sont placés à une concentration de 8 wt%, et par conséquent cette concentration a été testée (H. Bai et al. 2015; Li et al. 2020). Cette fois-ci, l'ensemble de la solution irradiée est photopolymérisée et forme un hydrogel (**Figure 4.11**). Le temps optimal de photopolymérisation est de 45 s à 95 % de l'ouverture de l'iris du générateur UV. En dessous de cette valeur, l'hydrogel est collant et au-dessus il s'effrite et brunit. Enfin, des essais ont montré que la solution pouvait être photopolymérisée à travers le PMMA et ne collait pas au à ce matériau. Des essais en filtration ont pu être envisagés.

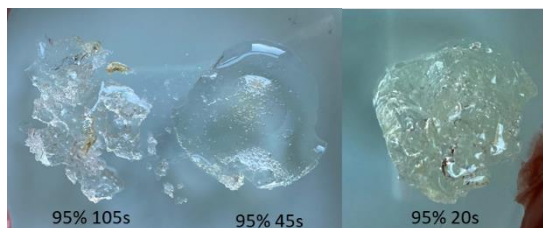


Figure 4.11 : Image des hydrogels de PVA-SBQ

3.2 Test de filtration frontale PVA-SBQ/NCC

Une filtration frontale de PVA-SBQ/NCC_{CERMAV} a été réalisée à un rapport respectif 30/70 wt%/wt% donnant une concentration final respectif de 0.7 wt%/0.7 wt%, avec une membrane PVDF de 0.2 μm , pendant 98h. La concentration en polymère a été fixée à 0.7 wt%, en partant de l'hypothèse que le polymère va se concentrer dans le dépôt pour atteindre une concentration assez élevée pour former un hydrogel après photopolymérisation UV. Lors de la filtration, de la sédimentation a été observée (**Figure 4.12**), ce qui a permis de mettre en évidence que la suspension n'est pas stable.

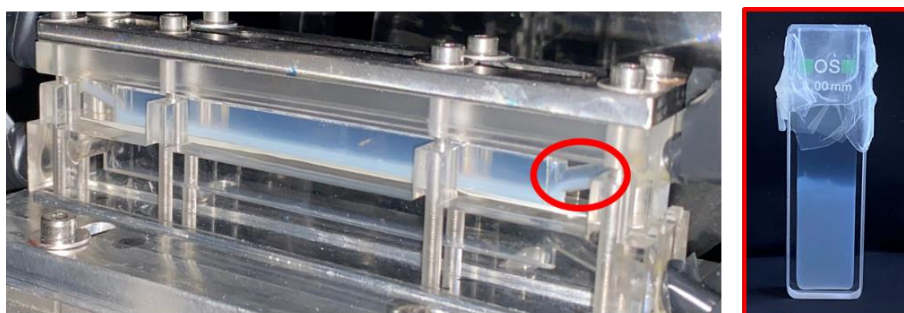


Figure 4.12 : Image de la cellule de filtration frontale de PVA-SBQ/NCC et la sédimentation du mélange

Cependant, la photopolymérisation a quand même été testée et seulement le dépôt a été photopolymérisé sous forme d'un hydrogel assez élastique (**Figure 4.13A**). Cet hydrogel a ensuite été séché ce qui a donné un matériau très fin et plutôt résistant et flexible (**Figure 4.13B**).

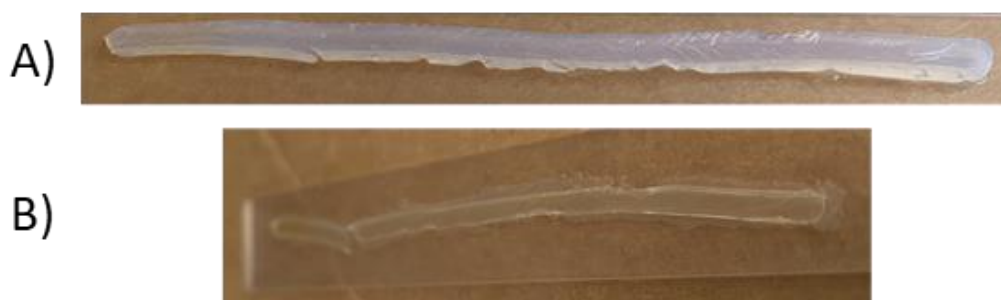


Figure 4.13 : Dépôt de PVA-SBQ/NCC formé en filtration frontale (A) hydrogel (B) hydrogel séché

Du fait que le mélange avec les NCC n'est pas stable et avec un coût non négligeable (255 € pour 75 g), le PVA-SBQ n'a pas été retenu pour la suite du projet.

3.3 NCC/PVP

3.3.1 Test de photopolymérisation

Un test de photopolymérisation de la PVP seule a été réalisé, avec une PVP de $M_w = 40\,000\text{ g.mol}^{-1}$ à une concentration de 8 wt%, dans les mêmes conditions que celles de la publication de Lopérgolo et al. (Lopérgolo, Lugão, et Catalani 2003). Cependant, au bout de 15 min de photopolymérisation à la puissance maximale rien ne se passe. Un autre essai a été réalisé à une concentration de 30 wt% et en 15 min il y a eu l'apparition d'un petit hydrogel, qui a ensuite été endommagé lorsque 15 min de plus ont été rajoutées pour essayer de photopolymériser l'ensemble du liquide (**Figure 4.14**). Ensuite, dans la même optique, des essais ont été réalisés avec une PVP de $M_w = 1.3 \times 10^6\text{ g.mol}^{-1}$ à une concentration de 8 et 10 wt%. Néanmoins le résultat a été le même qu'avec la PVP de masse molaire $40\,000\text{ g.mol}^{-1}$ et seulement un petit morceau d'hydrogel a été formé.

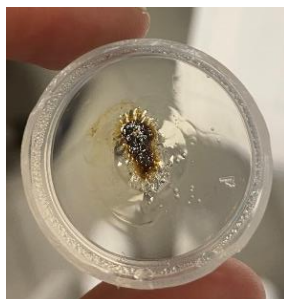


Figure 4.14 : Photopolymérisation de la PVP

3.3.2 Test de filtration tangentielle du mélange NCC/PVP

Malgré ces problèmes de photopolymérisation, des essais de filtrations tangentielles de mélanges NCC/PVP ont été réalisés avec une membrane PVDF de $0.2\ \mu\text{m}$ en utilisant une PVP de $M_w = 40\,000\text{ g.mol}^{-1}$ avec un rapport en PVP/NCC de 70/30 wt%/wt%, qui donne une concentration finale de 5.6 wt%/0.7 wt%. La filtration tangentielle a duré 3h avec un débit de 0.06 L.min^{-1} et une pression transmembranaire de $1.2 \cdot 10^5\text{ Pa}$, suivie de 21h en filtration frontale à une pression de $1.2 \cdot 10^5\text{ Pa}$. A la fin de la filtration, un dépôt s'est formé (**Figure 4.15A**), une photopolymérisation a été effectuée à la puissance maximale pendant 2 fois 15 min, sans résultat probant. Le dépôt a quant à lui pu être séché à l'air, le matériau obtenu est très fin cassant et adhère à la membrane (**Figure 4.15B**).

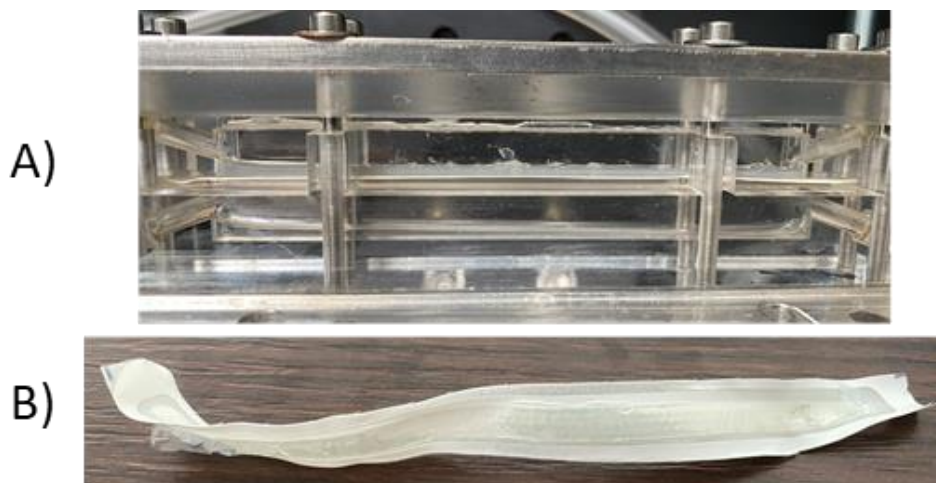


Figure 4.15 : (A) Dépôt formé lors de la filtration de PVP/NCC (B) Dépôt sec de PVP/NCC collé à la membrane

A cause de la difficulté à photopolymériser la PVP et du fait que le dépôt reste collé à la membrane, ce polymère ne sera pas retenu pour la suite de l'étude.

3.4 NCC/PEGDA

3.4.1 Test de photopolymérisation

Dans un premier temps, la miscibilité des NCC dans le PEGDA a été vérifiée avec 2 types de NCC (NCC_{CERMAV} et NCC_{Maine}) et un PEGDA avec une masse molaire $M_n = 700 \text{ g.mol}^{-1}$. Dans les 2 cas, la compatibilité est très bonne, il y a une bonne stabilité colloïdale des particules (**Figure 4.16**).



0,7 wt%

Figure 4.16 : Suspension PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% avec NCC_{CERMAV} à 0.7 wt%

Dans un deuxième temps, les paramètres de photopolymérisation optimaux ont été recherchés pour un rapport PEGDA/ NCC_{CERMAV} 70/30 wt%/wt%. Comme le montre la

Figure 4.17, pour une puissance de 95 %, 30 s d'irradiation n'ont pas suffi, il y avait encore du liquide au fond de la cuve, et à 60 s le matériau commence à brûler au centre et à fissurer. Ainsi, 45 s est le temps optimal pour obtenir un matériau totalement réticulé et non endommagé. Par la suite lors des filtrations pour préserver les cellules de filtration de l'augmentation de la température par le procédé de photopolymérisation UV, 5 cycles de 10s ON/10s OFF seront réalisés pour figer la structure.



Figure 4.17 : Photopolymérisation d'une suspension PEGDA/NCC_{CERMAV} 2.3 wt%

Enfin, une étude s'est portée sur le retrait volumique des hydrogels formés après photopolymérisation UV (**Figure 4.18**). Le rapport PEGDA/NCC_{CERMAV} 70/30 wt%/wt% s'est avéré être le meilleur compromis entre la possibilité d'avoir une quantité suffisante de NCC et un retrait volumique acceptable ($\approx 32.9\%$). Le retrait volumique étant la différence de volume avant et après 24 h de séchage à l'air libre. A noter, dans notre cas, le retrait volumique peut être intéressant car il permet de retirer plus facilement le matériau de la cellule de filtration.

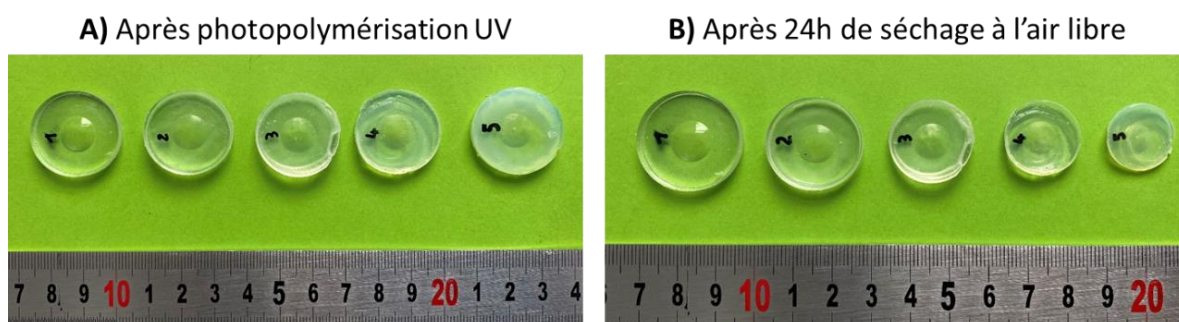


Figure 4.18 : Etude de retrait volumique après séchage à l'air libre sur des mélange PEGDA/NCC_{CERMAV} en rapport (wt%/wt%) 90/10 (1) ; 70/30 (2) ; 50/50 (3) ; 30/70 (4) et 10/90 (5) avec pour chacun une concentration en NCC_{CERMAV} de 0.7 wt%. Photos prises juste après la photopolymérisation UV (A) et après 24h de séchage à l'air libre à température ambiante (B).

Nous présenterons les résultats de la filtration des mélanges PEGDDA/NCC 70/30 wt%/wt% plus précisément dans le Chapitre 6.

4 Conclusion

Compte tenu de la stabilité des mélanges PEGDA/NCC et de leur efficacité de la photopolymérisation UV par rapport aux deux autres polymères, le PEGDA va être choisi pour la suite de l'étude. Ainsi, pour fabriquer les nanocomposites, la formulation 70/30 wt%/wt% de PEGDA/NCC sera utilisée préférentiellement. Ces résultats seront présentés dans le chapitre 6. Avant cela, une étude a été menée afin de mieux comprendre les interactions entre le PEGDA et les NCC pour optimiser les conditions de photopolymérisation et de fabrication des nanocomposites celluloses.



Chapitre 5 :

Etude multi-échelle du

diagramme de phase

ternaire H₂O-NCC-PEGDA



1	Interactions physico-chimiques entre NCC et PEGDA	163
2	Effet de la concentration en PEGDA sur le comportement cristal liquide des NCC 166	
3	Diagramme de phase PEGDA/NCC.....	180
4	Conclusion.....	188

Dans ce chapitre, nous avons étudié les interactions entre le PEGDA et les NCC de l'université du Maine à l'aide d'une approche multi-échelle et multi-physique. Tout d'abord, des études sur des suspensions diluées de NCC et de PEGDA ont été réalisées pour essayer de déterminer si le polymère s'adsorbe à la surface des NCC. Ensuite, l'effet du PEGDA sur l'organisation chirale nématique des NCC a été exploré en couplant des mesures de diffusion aux petits angles à l'échelle nanométrique (rayons X) et à l'échelle microscopique (lumière). Enfin, cette approche a été appliquée à des échantillons ayant une teneur fixe en PEGDA et une fraction massique croissante en NCC, fournissant des informations sur le diagramme de phase accessible des NCC dans le PEGDA.

Dans la suite de cette thèse la notation CXPY sera utilisée pour les mélanges PEGDA/NCC. Avec X correspondant à la concentration en NCC en wt% et P la concentration en PEGDA en wt%.

1 Interactions physico-chimiques entre NCC et PEGDA

Dans un premier temps, les interactions entre les NCC et le PEGDA ont été étudiées par calorimétrie de titrage isotherme (ITC). Les résultats sont présentés sur la **Figure 5.1**.

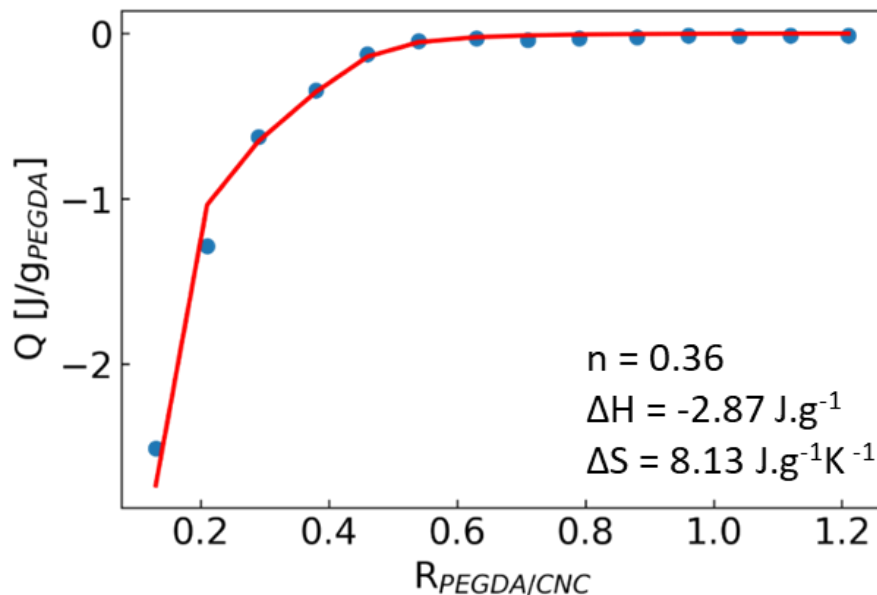


Figure 5.1 : Mesures de calorimétrie de titrage isotherme (ITC), montrant l'échange de chaleur pendant le titrage d'une suspension de NCC à 1 % w/v avec une suspension de PEGDA à 10 % w/v à une force ionique contrôlée (10 mM NaCl). L'axe des x indique le rapport de masse $R_{\text{PEGDA/NCC}}$ entre PEGDA et NCC. La ligne rouge représente l'ajustement à l'aide d'un modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Lors de l'ajout de PEGDA, des pics exothermiques sont observés pendant la titration, jusqu'à atteindre un rapport de masse $R_{\text{PEGDA}/\text{NCC}}$ de 0.5, après quoi aucune chaleur supplémentaire n'est produite. Comme la chaleur a été normalisée en soustrayant les contributions de la dilution de PEGDA, des NCC et de l'eau, il est supposé qu'elle provient de l'adsorption du polymère à la surface des NCC. L'ajustement avec le modèle isotherme de Langmuir suggère que le processus d'adsorption se produit par l'occupation de sites indépendants sur la surface des NCC par les molécules de PEGDA. Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de l'ajustement indiquent la formation de liaisons plus stables ($\Delta H = -2.87 \text{ J.g}^{-1}$), ainsi qu'une augmentation de l'entropie ($\Delta S = 8.13 \text{ J.g}^{-1}\text{K}^{-1}$). L'adsorption de polymères neutres sur des nanocelluloses en suspension est souvent attribuée au gain entropique résultant de la libération de molécules d'eau à la fois du polymère et de la surface de la nanocellulose (Lombardo et Thielemans 2019). De plus, la nature exothermique de l'interaction suggère que non seulement les molécules d'eau gagnent des degrés de liberté, mais que leurs liaisons hydrogène deviennent également plus stables. Cela pourrait résulter de la libération d'eau de surfaces moins hydrophiles, telles que le plan cristallin hydrophobe (200) des NCC, permettant aux molécules de PEGDA de s'adsorber à leur place (Wohlert et al. 2022). En effet, la présence de la fonctionnalité acrylate dans le PEGDA semble jouer un rôle dans l'adsorption de surface, car des rapports antérieurs dans la littérature affirment que les molécules de PEG avec divers poids moléculaires ($M_w = 0.2 - 10 \text{ kDa}$) ne s'adsorbent pas sur les NCC en solution (Reid et al. 2017). Holappa et al. ont démontré que les molécules de PEG modifiées pour avoir des extrémités hydrophobes (avec de l'anhydride octadécénylsuccinique), s'adsorbent sur les faces plus hydrophobes des NCC (Holappa et al. 2013).

Des mesures de DLS et de potentiel Zêta ont été effectuées pour évaluer l'effet de l'adsorption du PEGDA sur le diamètre hydrodynamique et la stabilité colloïdale des NCC (**Figure 5.2**). La mesure du diamètre hydrodynamique des particules en suspension pour les différents mélanges est présentée sur la **Figure 5.2A**. La **Figure 5.2B** montre une augmentation du diamètre hydrodynamique avec l'ajout du PEGDA pouvant résulter d'une adsorption des chaînes de polymères à la surface des NCC. Le potentiel Zêta de ces différents mélanges présentés sur la **Figure 5.2C** montre une augmentation du potentiel Zêta avec l'ajout de PEGDA, passant de -42 mV à -30 mV pour un $R_{\text{PEGDA}/\text{NCC}}$ de 0 à 2.5. Même si le PEGDA est un polymère neutre cette augmentation peut résulter de la présence de chaînes de PEGDA à la surface des nanocristaux. Cette effet a pu être rapporté pour des

mélanges avec du polyéthylène glycol (PEG) de masse moléculaire 2 kDa et du polyvinylpyrrolidone (PVP) de masse moléculaire 2.5 kDa (Andrew et al. 2023).

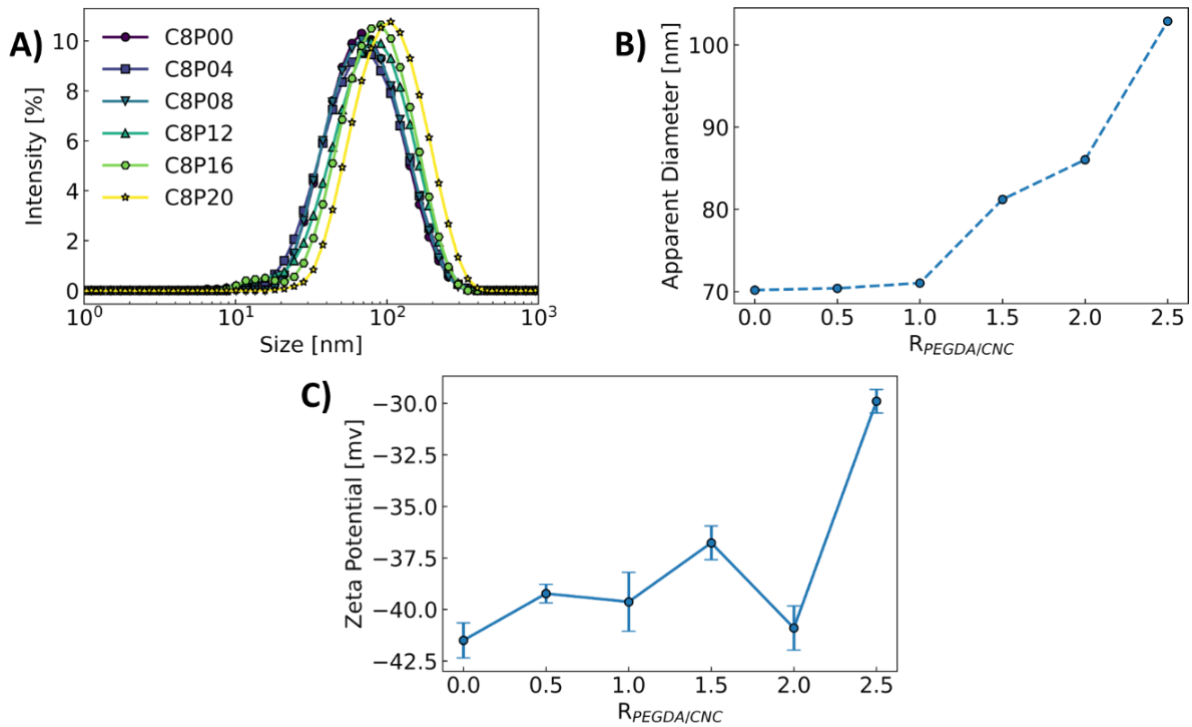


Figure 5.2 : A) Répartition et B) évolution du diamètre effectif, ainsi que C) le potentiel Zêta des mélanges contenant 8 wt% de NCC et des quantités croissantes de PEGDA. Les suspensions ont été diluées à 0.1 % w/v avec une solution de NaCl à 1 mM.

Les interactions ont été explorées également par spectroscopie infrarouge (FT-IR) (Figure 5.3).

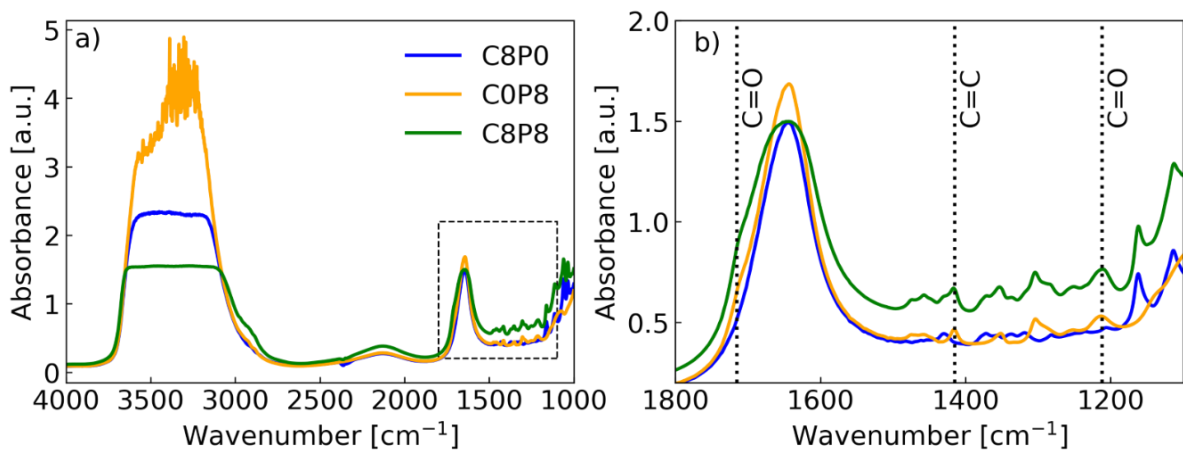


Figure 5.3 : a) Les mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) d'une suspension aqueuse de NCC à 8 % w/v C8P0 (bleu), d'une solution aqueuse de PEGDA à 8 % w/v C0P8 (orange) et d'une suspension C8P8 (vert). b) Zoom du spectre FT-IR, montrant les bandes d'absorption du groupe carbonyle (1715 et 1212 cm⁻¹) et de l'étirement du groupe acrylate (1415 cm⁻¹) du PEGDA.

La position de la bande de vibration carbonyle C=O du PEGDA n'a pas changé lorsque le polymère a été ajouté aux NCC (C0P8 et C8P8). Ce résultat suggère que le PEGDA et les NCC ont tous deux maintenu leurs liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau, et que la force motrice pour l'adsorption du PEGDA sur les NCC doit impliquer d'autres groupements chimiques. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Andrew et al. sur la PVP et les NCC, où ils n'ont pas remarqué de changement du pic de position du carbonyle, signifiant que leurs phénomènes observés sont dus à l'adsorption physique du polymère sur les NCC, plutôt qu'à la formation de liaison hydrogène (Andrew et al. 2023). Bien que ces résultats suggèrent l'implication des groupes diacrylate C=C, aucune variation significative n'a été observée dans les spectres FT-IR. Il est donc suggéré que l'interaction entre NCC et PEGDA soit une physisorption, car cela n'entraîne que de petites perturbations dans la structure électronique des espèces impliquées (Lombardo et Thielemans 2019).

2 Effet de la concentration en PEGDA sur le comportement cristal liquide des NCC

L'effet de la concentration en PEGDA sur le comportement cristal liquide des NCC a été étudié. Tout d'abord, une étude rhéologique sur des suspensions de NCC/PEGDA a été effectuée pour définir les conditions pour lesquelles le comportement de cristal liquide est observé pour différents mélanges. Ensuite, des mesures du volume de la phase anisotrope ainsi que des mesures de diffusion des rayons X et de la lumière permettant d'accéder respectivement à la distance interparticulaire et au pas de l'hélice, nous ont apporté des informations sur l'impact du PEGDA sur le comportement cristal liquide des NCC.

2.1 Etudes du comportement rhéologique des suspensions PEGDA/NCC

Les courbes d'écoulements des différents mélanges sont présentées sur la **Figure 5.4**. La concentration en NCC a été maintenue constante à 8%wt et celle en PEGDA a été variée de 0 à 20%wt. Chacun des mélanges présentent le comportement rhéologique d'une suspension de type cristal liquide avec la présence bien distincte de 3 régimes comme expliqué dans le **Chapitre 1** (Pignon et al. 2021). Dans le régime I, aux faibles taux de cisaillements, les grands domaines de cristaux liquides sont progressivement fragmentés

en tactoïdes de taille micrométrique, avec leur axe cholestérique aligné perpendiculairement à la direction de l'écoulement, induisant une réduction de la viscosité. Ensuite dans le régime II qui correspond au plateau de viscosité, il y a une nouvelle fragmentation de ces tactoïdes qui s'orientent dans la direction de l'écoulement et qui sont progressivement fragmentés vers des tailles submicrométriques. Enfin, dans le régime III, c'est-à-dire aux taux de cisaillement élevés, les NCC s'individualisent et s'orientent dans la direction d'écoulement, produisant un comportement rhéofluidifiant de la suspension. L'augmentation de la quantité de PEGDA jusqu'à 20 wt% n'engendre pas de changement sur ce comportement cristal liquide mais modifie seulement le niveau de viscosité qui augmente. En se basant sur la viscosité du plateau newtonien, celle-ci est quasiment multipliée par 10 lorsque la suspension passe d'une concentration de 0 wt% à 20 wt% en PEGDA.

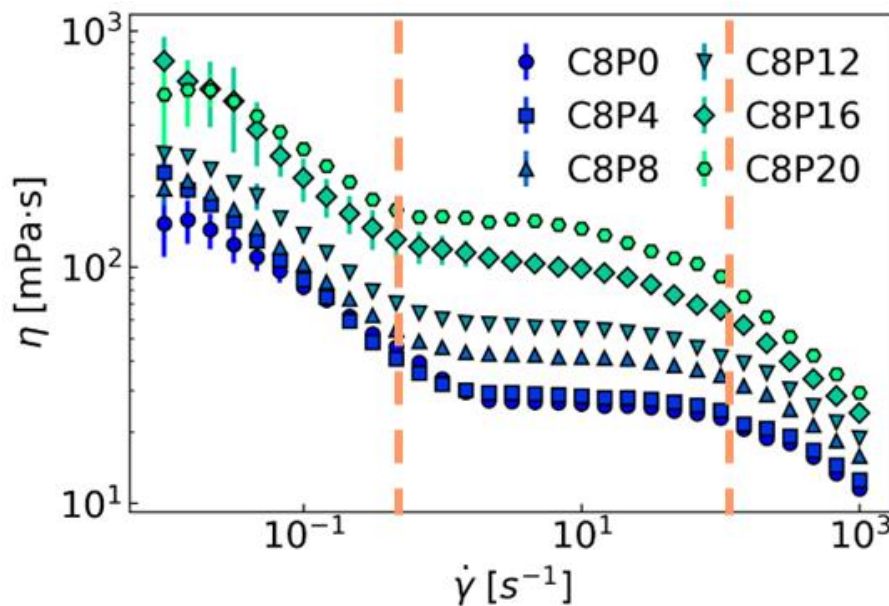
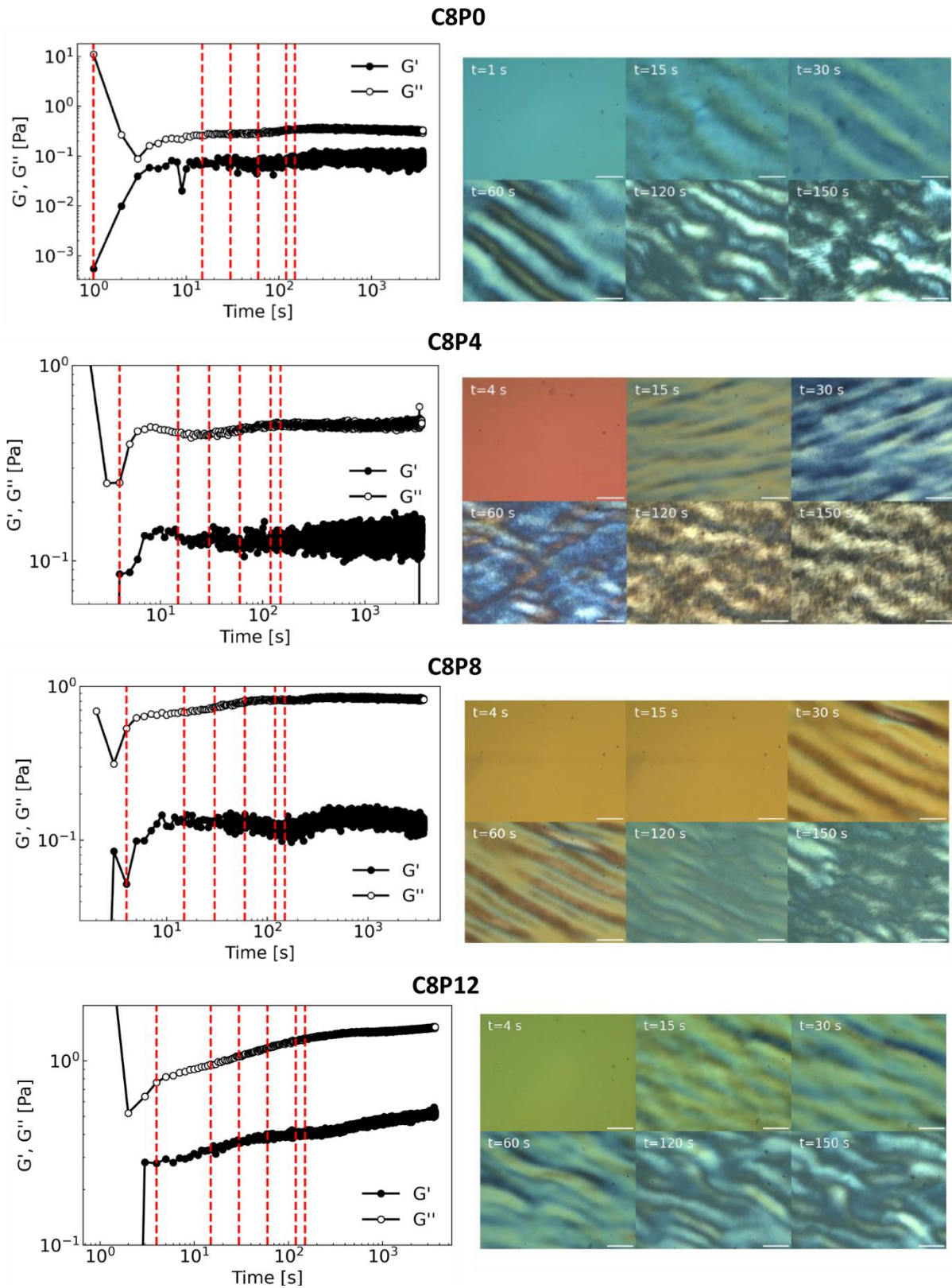


Figure 5.4 : Courbes d'écoulements des différents mélanges PEGDA/NCC non soniqués allant de C8P0 à C8P20

Une seconde étude par rhéométrie combinée à de l'observation microscopique entre polariseurs croisés a permis d'observer la reformation dynamique des structures cholestériques après déstructuration. Pour ce faire, un cisaillement élevé à 1000 s⁻¹ est maintenu pendant 1 min afin de détruire les structures cholestériques. Puis, la reformation des structures cholestériques est observée sous oscillation constante à une déformation de 1 % et une fréquence de 1 Hz. La présence des structures cholestérique

est signalée par l'observation de fingerprint sur les images de microscopie optique. Les courbes d'oscillation avec les images de microscopie correspondantes sont présentées sur la **Figure 5.5**.



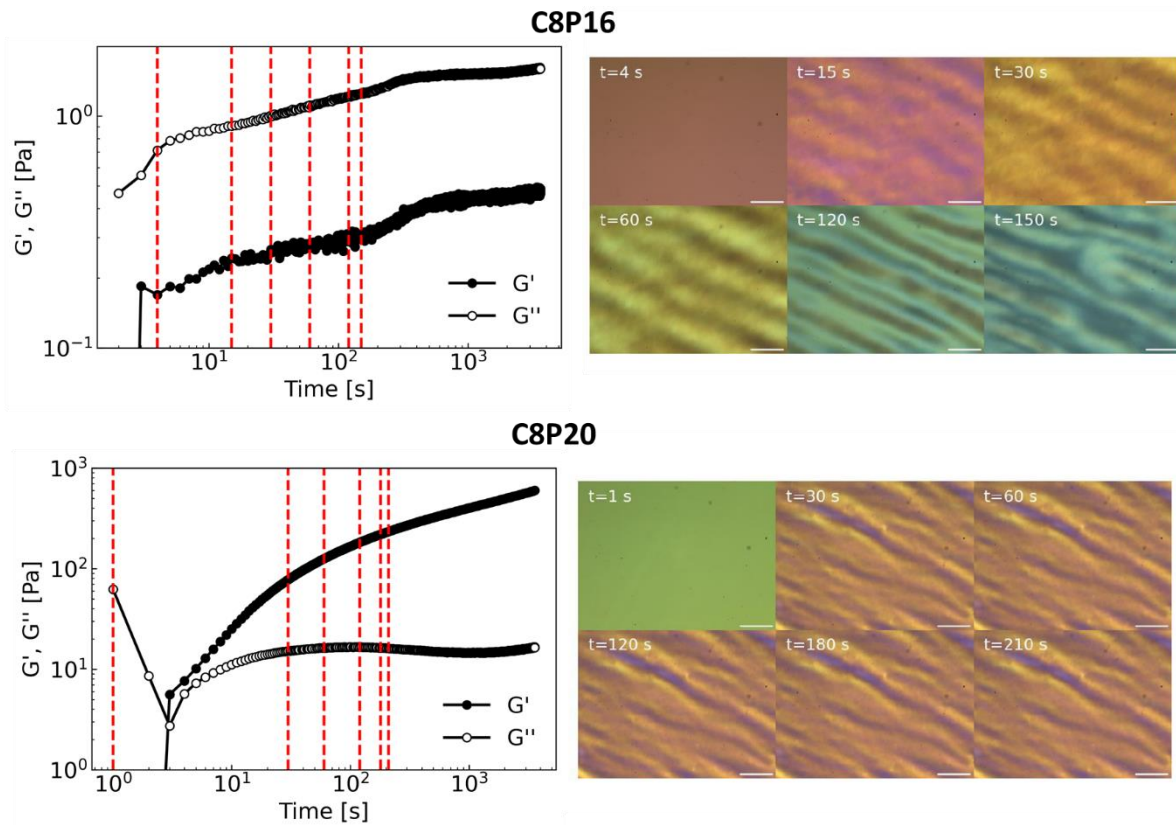
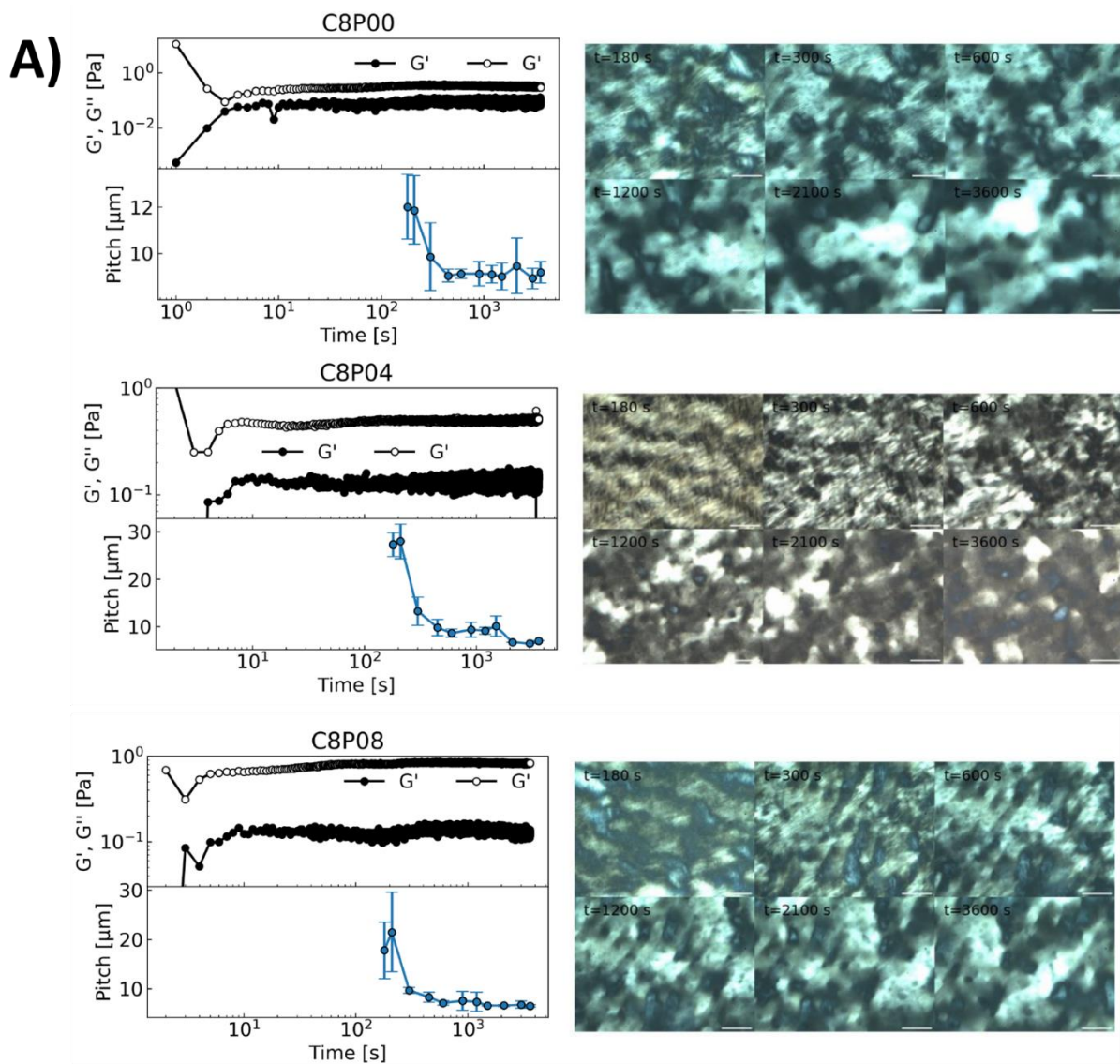


Figure 5.5 : Courbes de rhéométrie en oscillation avec les images de microscopie optique entre polariseurs croisés correspondantes, pour les différents mélanges PEGDA/NCC allant de C8P0 à C8P20. (Barre d'échelle des images de 50 μm).

Sur la **Figure 5.5** sont représentées les courbes d'oscillation pour chacun des mélanges. Les mélanges allant de C8P0 à C8P16 sont représentés par un comportement liquide car le module élastique G' est inférieur au module visqueux G'' . *A contrario*, le mélange C8P20 est caractérisé par un comportement de gel avec des valeurs de G' supérieures aux valeurs de G'' . Comme pour les mesures de viscosité, il y a une augmentation de la valeur des modules G' et G'' avec l'augmentation de la concentration en PEGDA confirmant l'effet des chaînes de polymères sur les propriétés d'écoulement des suspensions. Les observations en microscopie correspondantes à chacun des mélanges montrent l'évolution de la structure au cours du temps. Il est possible d'observer une évolution de la texture des images de microscopie au cours du temps, mettant en évidence la structuration des mélanges. Cependant, dans le cas de l'échantillons C8P20, les images de microscopie ne semblent pas évoluer au cours de la restructuration pour des temps courts, ce qui peut s'expliquer par le comportement de gel mis en évidence par la mesure rhéométrique.

Sur les courbes rhéométriques il a été mis en évidence une variation des modules G' et G'' à partir de 200 à 300 s notamment très visible sur l'échantillon C8P16. Nous supposons que cette variation correspondrait à la formation des premières structures cholestériques/tactoides. En effet, c'est au niveau de cette variation de la pente des $G'(t)$ et $G''(t)$ qu'il commence à apparaître la présence de fingerprint mesurables. La mesure des pas au cours du temps, est présentée sur la **Figure 5.6**. Il est possible d'observer un élargissement des franges au cours du temps résultant d'une diminution du pas dans chacun des cas. Après, cette diminution de pas, la valeur se stabilise, pour chacun des cas. Cependant, pour l'échantillon C8P20, même après 1 h d'observation il n'a pas été possible d'observer de fingerprint, probablement en raison d'une cinétique de restructuration beaucoup plus lente.



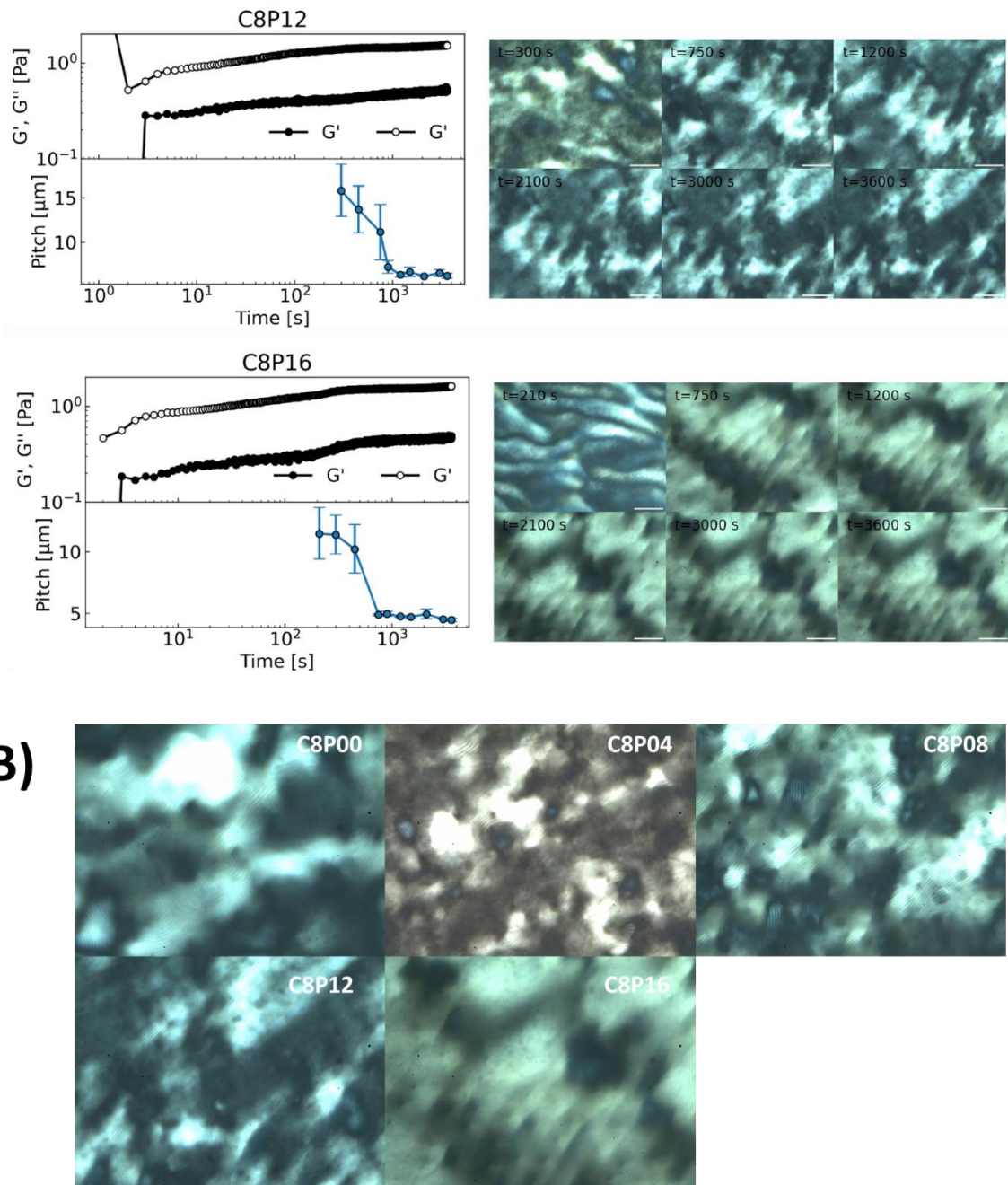


Figure 5.6 : A) Courbes de rhéologie en oscillation avec les images de microscopie optique entre polariseurs croisés correspondantes, ainsi que l'évolution du « pitch » (pas du cholestérique) au cours du temps, pour les différents mélanges PEGDA/NCC allant de C8P0 à C8P20. (Barre d'échelle des images de 50 μm). B) Zoom d'une image de microscopie optique entre polariseurs croisés pour chaque mélange avec les raies de fingerprint observables (même grossissement que les images précédentes).

L'évolution du pas au cours de la restructuration et pour les différents mélanges est présentée sur la **Figure 5.7**. Dans un premier temps, il est possible de voir la stabilisation du pas se fait plus rapidement dans le cas du mélange sans PEGDA pour que les mélanges avec PEGDA. Cela pourrait être dû à l'augmentation de la viscosité des

mélanges avec l'ajout de PEGDA qui ralentirait la cinétique de restructuration. Par ailleurs, les valeurs du pas (pour des temps supérieurs à 900 s) sont différentes suivant les mélanges. On peut remarquer une légère augmentation du pas dans le cas du mélange C8P04 par rapport au mélange de référence sans PEGDA. Enfin, avec l'ajout croissant de PEGDA la valeur du pas diminue continuellement. Des mesures du pas plus précises obtenues par SALS à un état d'équilibre (1 semaine) seront présentées par la suite sur les mêmes mélanges. Puisqu'en effet, ici les échantillons n'ont pas été orientés donc les valeurs de pas mesurés peuvent être affectées par cette orientation.

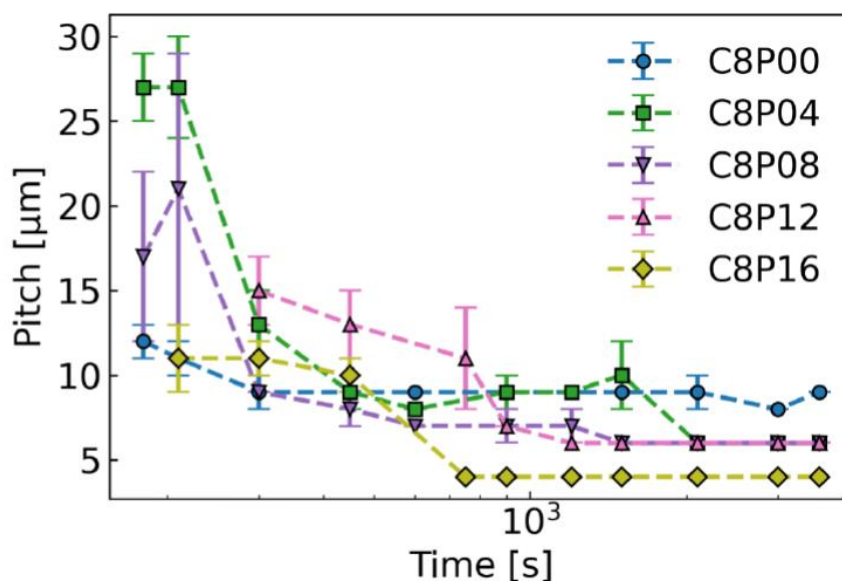


Figure 5.7 : Evolution du « pitch » (pas du cholestérique) au cours de la restructuration pour les différents mélanges PEGDA/NCC allant de C8P0 à C8P20.

2.2 Variation de la fraction volumique de la phase anisotrope en fonction de la concentration PEGDA

Pour évaluer la présence de la phase cholestérique, des observations optiques entre polariseur et analyseur croisés ont été effectuées et la variation de la fraction volumique de la phase anisotrope ($\Phi_{\text{anisotrope}}$ ou Φ_{ani}) correspondante a été évaluée pour différents rapport de masse PEGDA/NCC (Figure 5.8).

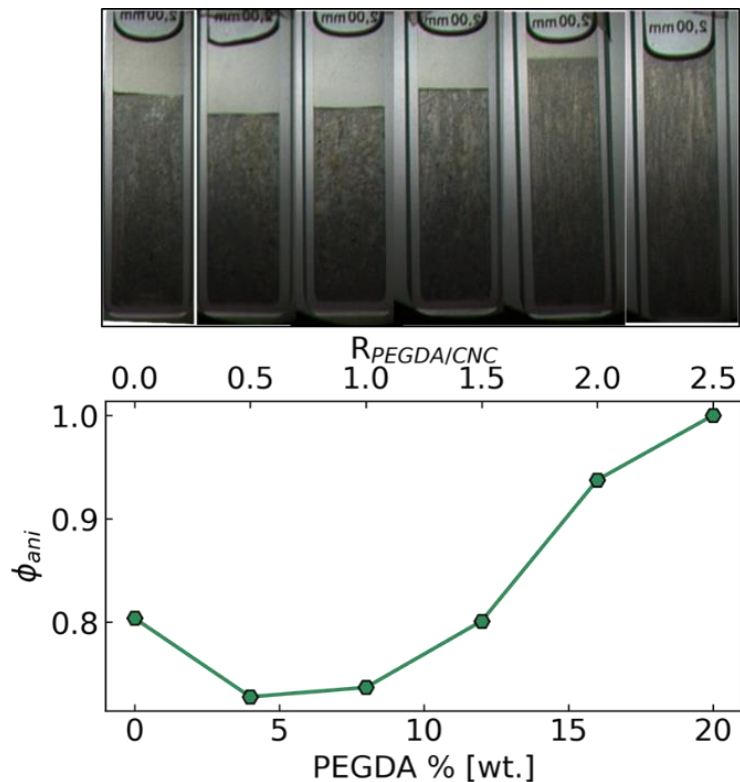


Figure 5.8 : Observations optiques en polariseurs croisés de cuvettes en quartz contenant 8 wt% de NCC (au repos 1 semaine) et des quantités croissantes de PEGDA et variation de la fraction volumique de phase anisotrope (Φ_{ani}) déduite pour chaque échantillon, en fonction de la concentration en PEGDA et du ratio PEGDA/NCC ($R_{PEGDA/NCC}$).

Il est établi que les suspensions de NCC pures se séparent en une phase isotrope moins dense et une phase anisotrope plus dense lorsque la fraction volumique en NCC augmente (X.-M. Dong et al. 1996). L'ajout de PEGDA entraîne d'abord une légère diminution de la fraction volumique de phase anisotrope, passant de 0.8 à 0.73, pour $R_{PEGDA/NCC} = 0.5$. Au-delà de cette valeur, et pour des valeurs croissantes en PEGDA, la fraction anisotrope Φ_{ani} augmente progressivement, l'échantillon devenant entièrement anisotrope à $R_{PEGDA/NCC} = 2.5$. Ces résultats confortent toutes les observations précédentes notamment de rhéométrie, et confirment la présence de phase chirale nématique pour chaque concentration en PEGDA. Il apparaît évident que le polymère modifie significativement les interactions entre les NCC, et donc leur comportement d'autoassemblage dans les suspensions aqueuses.

2.3 Variation de la distance interparticulaire (SAXS)

Pour approfondir ces effets, des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées sur ces différents échantillons (**Figure 5.9**).

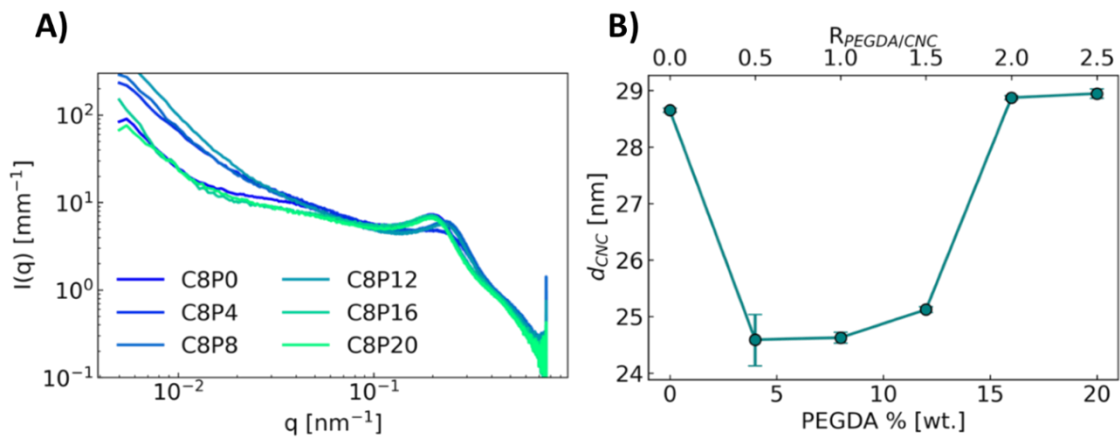


Figure 5.9 : A) Courbes $I(q)$ obtenues par SAXS et B) la distance interparticulaire entre NCC pour des mélanges contenant 8 wt% de NCC et des quantités croissantes de PEGDA.

Ces mesures ont pu mettre en avant une diminution de la distance interparticulaire par le faible ajout de PEGDA (C8P4) passant de 28.6 nm pour les NCC seuls (C8P0) à 24.6 nm pour C8P4 avec un $R_{PEGDA/NCC} = 0.5$. Au-delà de cette concentration en PEGDA de 4 wt %, la distance interparticulaire re-augmente vers une valeur proche de celle dans l'eau et se stabilise à partir de C8P16, $R_{PEGDA/NCC} = 2$ avec une distance $d = 28.9$ nm.

2.4 Variation du pas (SALS)

Des mesures de diffusion de lumière aux petits angles (SALS) ont été effectuées sur les différentes suspensions et sont présentées sur la **Figure 5.10**.

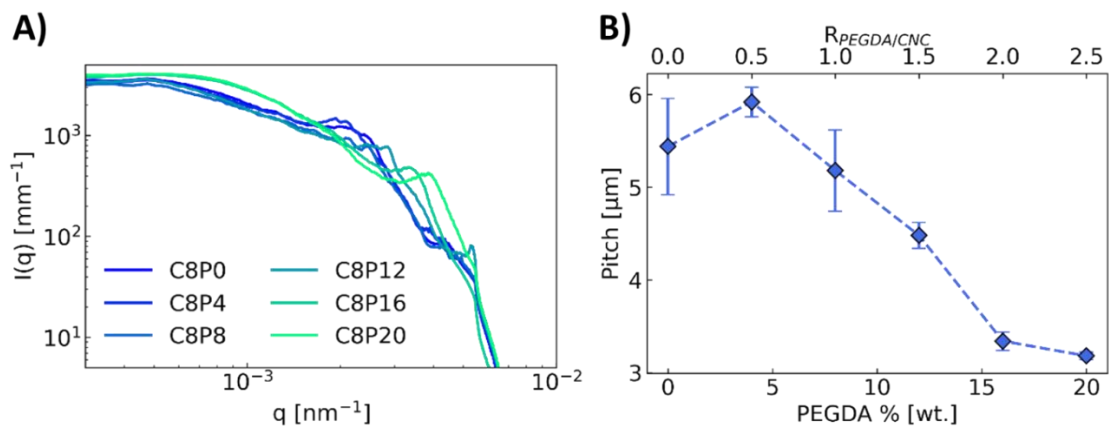


Figure 5.10 : A) Courbes $I(q)$ obtenues par SALS et B) le pas des structures cholestériques pour des mélanges contenant 8 wt% de NCC et des quantités croissantes de PEGDA.

Les mesures de SALS montrent une augmentation de la valeur du pas moyen avec l'ajout d'une toute petite quantité de PEGDA (C8P4) ($R_{PEGDA/NCC} = 0.5$), passant de 5.4 μm pour l'échantillon C8P0 à 5.9 μm pour l'échantillon C8P4. Au-delà de cette concentration en PEGDA, la valeur du pas diminue continuellement avec l'ajout croissant de PEGDA

jusqu'à atteindre 3.2 μm pour l'échantillon C8P20. Cette évolution est en accord avec les résultats des mesures rhéométriques présentées précédemment.

2.5 Observations en microscopie optique en lumière polarisée (PLM)

Les suspensions PEGDA/NCC ont également été caractérisées à l'échelle microscopique, au moyen de la microscopie optique en lumière polarisée (PLM) (**Figure 5.11**).

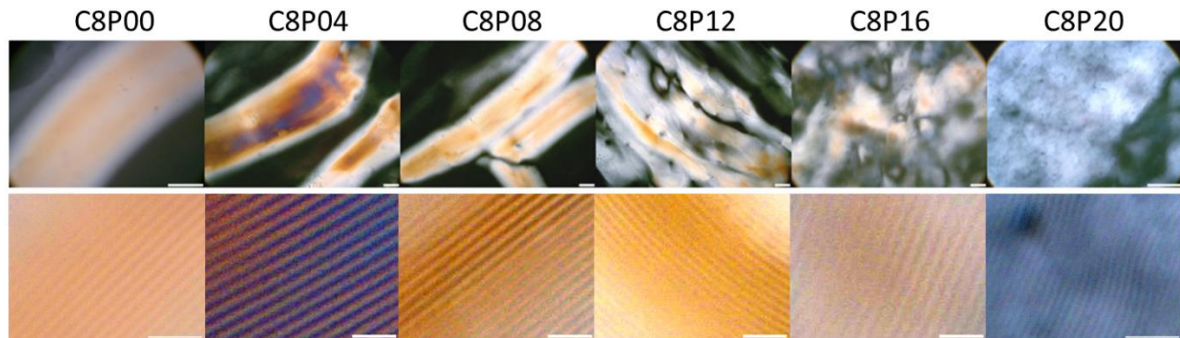


Figure 5.11 : Microscopie optique en lumière polarisée (PLM) des suspensions PEGDA/NCC (NCC 8 wt%, PEGDA de 0 à 20 wt%) après une semaine sur des lames de microscope scellées. Échelle : 50 μm pour la rangée supérieure, 10 μm pour la rangée inférieure.

Pour les échantillons C8P0 – C8P12, les mesures de microscopie en PLM mettent en évidence des NCC assemblés en structures filamenteuses ce qui induit de la biréfringence, similaires à celles rapportées par (Azzam, Heux, et Jean 2016) pour des NCC greffés avec de la polyétheramine. Les échantillons contenant de plus grandes quantités de PEGDA (C8P16 et C8P20) apparaissaient plutôt comme un motif biréfringent continu, en accord avec les quantités plus importantes de phase anisotrope observées pour ces échantillons. À plus fort grossissement, les images ont révélé que tous les échantillons contenaient le motif de fingerprint, typiquement présent pour les NCC dans l'arrangement chiral nématique. Ainsi, dans la gamme de concentration explorée dans ce travail, la présence de PEGDA n'a pas empêché la formation des structures cholestériques par les NCC. Le pas cholestérique a été mesuré par analyse d'image, et a montré la même tendance que le pas obtenu par SALS, cependant avec de plus grands écarts types, c'est pourquoi les valeurs obtenues par SALS seront retenues pour la suite (**Figure 5.12**).

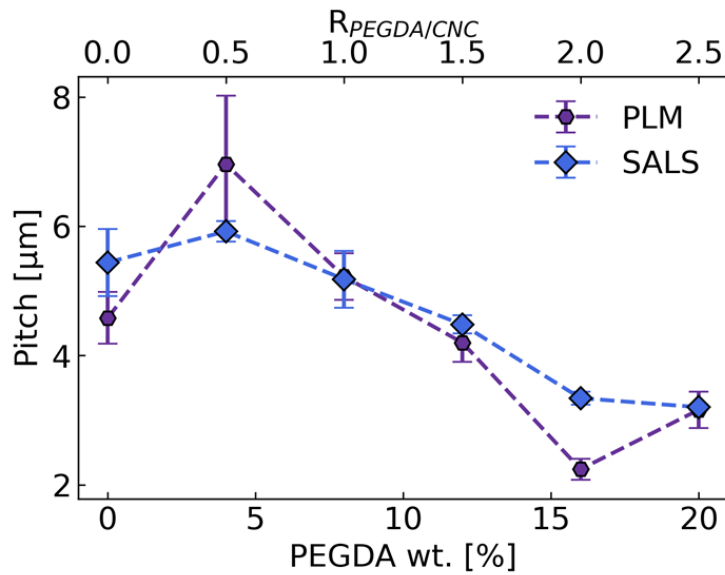


Figure 5.12 : Valeurs du « pitch » pas calculées à partir des mesures SALS et PLM pour des mélanges contenant 8 wt% de NCC et des quantités croissantes de PEGDA.

2.6 Variation de la force chirale

En regroupant les mesures de SAXS et SALS il est possible de déterminer l'angle (θ_{NCC}) entre 2 plans conjoint de NCC dans une structure cholestérique qui corrèle avec la fraction volumique anisotrope d'une suspension et qui est relié à la force chirale (Harris, Kamien, et Lubensky 1999). La variation de cet angle en fonction de la quantité de PEGDA est présentée sur la Figure 5.13.

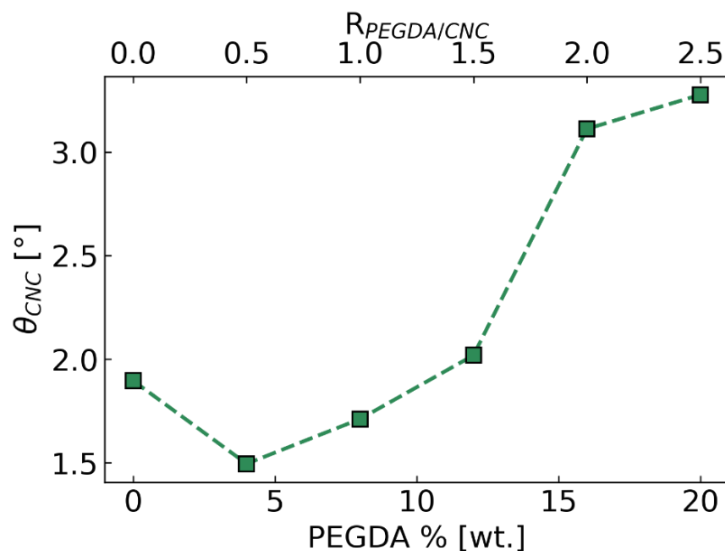


Figure 5.13 : Evolution de l'angle de rotation moyen (θ_{NCC}) entre 2 plans conjoints de NCC dans une structure cholestérique, déduit des valeurs du pas et de la distance interparticulaire entre NCC pour des mélanges contenant 8 wt% de NCC et des quantités croissantes de PEGDA.

Ainsi, θ_{NCC} diminue avec l'ajout d'une petite quantité de PEGDA (C8P4) ($R_{PEGDA/NCC} = 0.5$) à 1.5°, puis augmente continuellement avec l'ajout croissant de PEGDA jusqu'à atteindre 3° pour le C8P20. Autrement dit, pour $R_{PEGDA/NCC} > 1$ la présence des chaînes de PEGDA augmente la force chirale.

2.7 Résumé de l'effet du PEGDA sur le comportement cristal liquide

Pour résumé, les résultats obtenus aux différentes échelles sur l'influence de l'ajout de PEGDA sur le comportement cristal liquide des NCC ont mis en évidence deux domaines (**Figure 5.14**), le premier à faible concentration (entre 0 et 4 wt% en PEGDA soit $R_{PEGDA/NCC}$ variant de 0 à 0.5) et le second aux concentrations plus élevées (supérieur à 4 wt% en PEGDA ou $R_{PEGDA/NCC} > 0.5$).

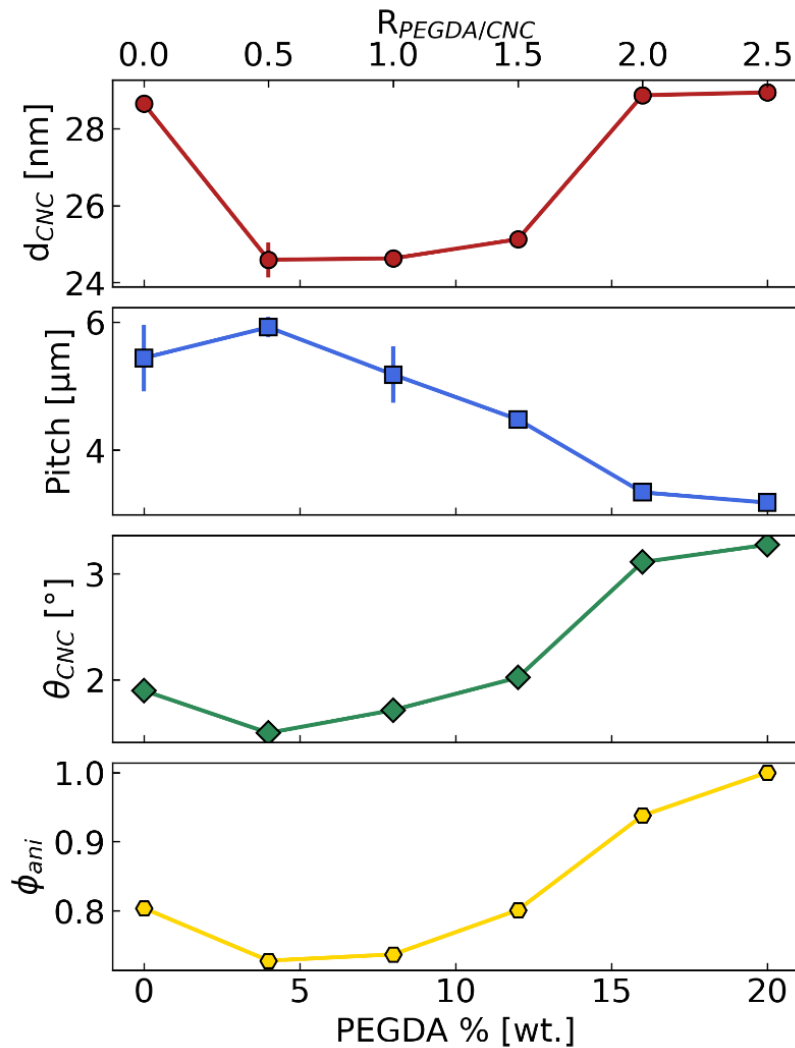


Figure 5.14 : Respectivement de haut en bas, l'évolution de la distance interparticulaire entre NCC, du pas, de θ_{NCC} et Φ_{ani} pour des mélanges contenant 8 wt% de NCC en fonction de la concentration en PEGDA.

Pour une augmentation en PEGDA de 0 à 4 wt %, la distance interparticulaire diminue, le pas augmente, Θ_{NCC} diminue, et Φ_{ani} diminue, avec l'augmentation de la concentration en PEGDA. La diminution de Θ_{NCC} et Φ_{ani} montre donc une diminution de la force chirale avec l'ajout de peu de PEGDA. A l'inverse au-dessus de 4 wt% en PEGDA, la distance interparticulaire augmente, le pas diminue, Θ_{NCC} augmente et Φ_{ani} augmente, avec l'augmentation de la concentration en PEGDA. Cela montre une augmentation de la force chirale.

Hypothèse à faible concentration en PEGDA (inférieures à 4 wt% en PEGDA ou $R_{PEGDA/NCC} < 0.5$)

Un comportement similaire a déjà été observés par H. Voisin et al. sur des mélanges NCC et xyloglucane (XG) à chaînes courtes (Voisin et al. 2023). Les résultats qu'ils ont pu obtenir aux faibles concentrations en polymère sont assez proche de nos résultats. A faible concentration en XG, c'est-à-dire inférieures à 1 wt%, ils ont obtenu des valeurs constantes de distance interparticulaire, avec une augmentation du pas et une diminution de Φ_{ani} avec l'ajout de XG. Ils ont alors repris l'hypothèse de Parton et al. où ils expliquent que la phase cholestérique est induite par des « bundles » twistés (Parton et al. 2022). Ainsi, l'adsorption de XG sur la surface des bundles modifierait leur chiralité en diminuant leur nombre, par une diminution de leur apparence asymétrique, augmentant leur circularité en section transversale (variation morphologique).

Ainsi, par analogie, dans notre cas, comme montré précédemment par la ITC, le PEGDA vient s'absorber sur les NCC jusqu'à un $R_{PEGDA/NCC}$ proche de 0.5. L'adsorption du PEGDA sur la surface des NCC pourrait potentiellement changer leur morphologie et leur « twist » par une diminution de leur apparence asymétrique, diminuant ainsi leur force chirale induisant une augmentation du pas et une diminution de la phase anisotrope.

Hypothèse à haute concentration en PEGDA (supérieures à 4 wt% en PEGDA ou $0.5 < R_{PEGDA/NCC}$)

Dans ce second domaine, c'est-à-dire aux concentrations plus élevées supérieures à 4 wt% en PEGDA ou supérieur à $R_{PEGDA/NCC} = 0.5$, nous ne sommes pas dans le même cas que H. Voisin et al. qui observent une diminution de la phase anisotrope avec l'augmentation en XG (Voisin et al. 2023). Dans notre cas nous avons une augmentation

de la force chirale avec l'augmentation de la concentration en PEGDA. Nous avons imaginé deux hypothèses différentes qui peuvent être également formulées.

La première hypothèse que nous postulons est qu'avec l'augmentation de la concentration en PEGDA, après le recouvrement complet des NCC, les chaînes de polymères vont se concentrer localement dans le milieu, engendrant une potentielle séparation de phase locale, induite par déplétion. La déplétion est un phénomène où les chaînes de polymères induisent une attraction entre les particules dans une suspension, en créant une zone autour des particules où les chaînes de polymères ne peuvent pas pénétrer, réduisant ainsi l'énergie libre du système lorsque ces zones se chevauchent (Tuinier 2011). Cette déplétion va appauvrir le milieu en eau ce qui induit une augmentation de la concentration locale des NCC faisant diminuer les valeurs de pas. Cependant, la distance interparticulaire retrouve quasiment sa valeur initiale dans l'eau pour les échantillons C8P16 et C8P20. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le rôle de stabilisation stérique du PEGDA absorbé à la surface des NCC qui les empêchent de se rapprocher. C'est pourquoi θ_{NCC} augmente traduisant une augmentation de la force chirale. Pour confirmer cette hypothèse il pourrait être intéressant de marquer par fluorescence les NCC afin d'observer par microscopie de fluorescence, l'existence ou non de zones plus ou moins concentrées en PEGDA et NCC.

La seconde hypothèse porte sur l'effet de la variation du comportement rhéologique, induit par l'ajout du polymère. En effet il est important de noter que l'ajout du polymère augmente fortement la viscosité des mélanges. Cette augmentation de la viscosité des mélanges peut conduire à un arrêt de la cinétique de la séparation de phase pour des concentrations très élevées en PEGDA, (Frka-Petesic et al. 2023; Azzam 2012). L'arrêt de cette cinétique apparaît lorsque la suspension devient trop visqueuse pour que les NCC relaxent thermodynamiquement et la cinétique du système est alors figée (Frka-Petesic et al. 2023). Ce phénomène est visible notamment sur le mélange C8P20 où après destruction des structures cholestériques, il n'a pas été observé de restructuration des domaines cholestériques après 1h contrairement aux autres mélanges. Cependant, un pas a été mesuré par SALS mais à un temps plus long, montrant très clairement un ralentissement de la restructuration. C'est ce qu'ont pu observer par ailleurs, Q. Sun et al. avec l'ajout d'une grande quantité de PEG provoquant une forte augmentation de la viscosité engendrant une suppression des phases cholestériques en faveur des phases

nématiques (Sun et al. 2022). Andrew et al. ont quant à eux observé l'influence de l'ajout de polymères neutres sur le comportement cristal liquide des NCC (Andrew et al. 2023). Ils ont pu mettre en évidence que l'assemblage des NCC dans les mélanges NCC/PEG était principalement influencé par les forces de déplétion, ce manifestant par la diminution de la taille des domaines cholestériques sans réellement changer la structure nématique locale des NCC. Ils ont également révélé pour les mélanges PVP/NCC, une absorption physique du PVP sur les NCC, s'intercalant entre les couches de NCC et ayant donc un impact sur le pitch final de leurs films composites. Dans les deux cas, ces phénomènes sont encore plus marqués lorsque la masse molaire du polymère ou la concentration en polymère augmentent. Nous allons justement explorer dans la suite de ce chapitre l'influence des grandes concentrations en PEGDA sur le comportement cristal liquide des NCC.

3 Diagramme de phase PEGDA/NCC

Dans cette partie, il est proposé d'étudier la stabilité des mélanges PEGDA/NCC à travers l'étude de leur comportement cristal liquide. Cette étude exhaustive a permis de balayer une plage de mélanges PEGDA/NCC variant de 0 à 50 wt% en PEGDA et de 2 à 10 wt% en NCC. A noter que certains mélanges étaient impossibles à réaliser à cause de la concentration initiale en NCC qui était limitée à 10.6 wt%. En effet, l'option aurait été d'utiliser de la matière sèche, mais la redispersion des NCC secs dans le PEGDA pur est un défi pour le maintien de leurs propriétés et reste très difficile. C'est pourquoi, par exemple il a été impossible de réaliser le mélange C6P50. Les suspensions préparées et analysées sont présentées sur la **Figure 5.15**.

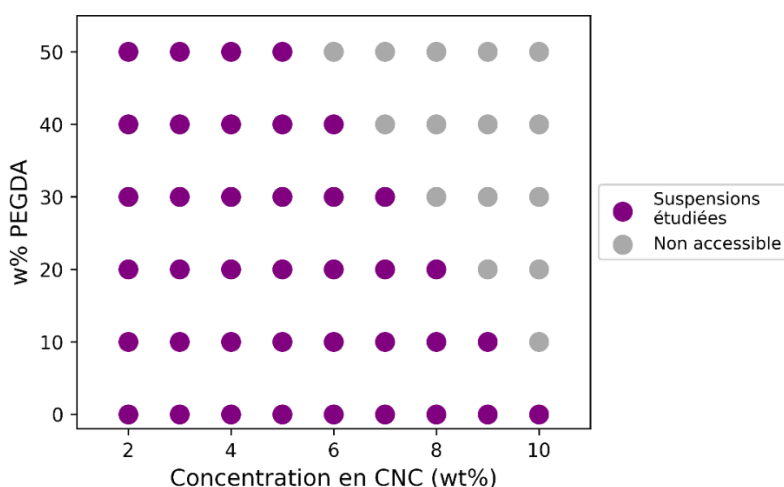


Figure 5.15 : Résumé des suspensions étudiées.

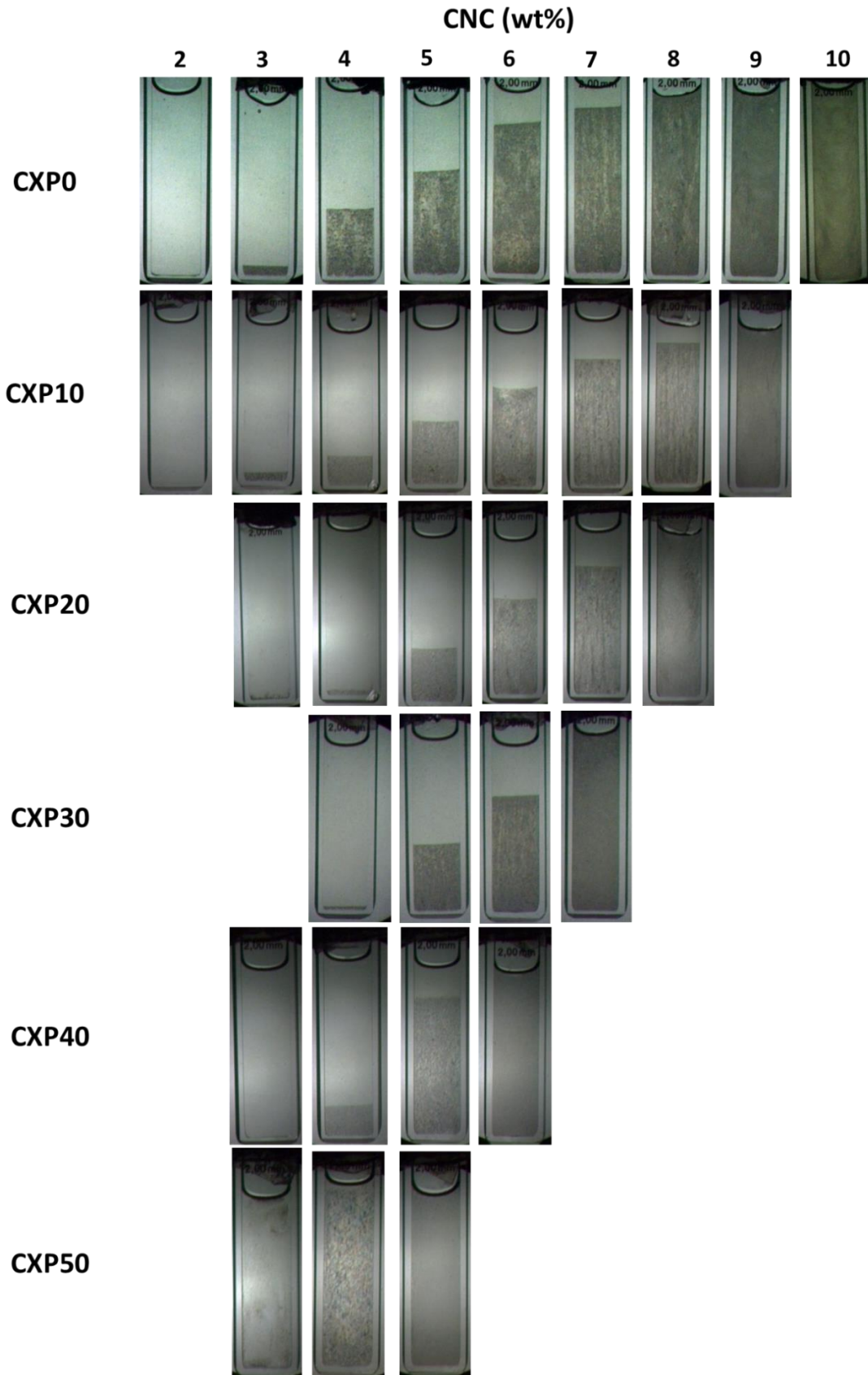


Figure 5.16 : Images des cuvettes entre polariseur et analyseur croisés (prises au bout de 1 semaine de repos) permettant de déterminer le pourcentage de phase anisotrope pour chaque suspension.

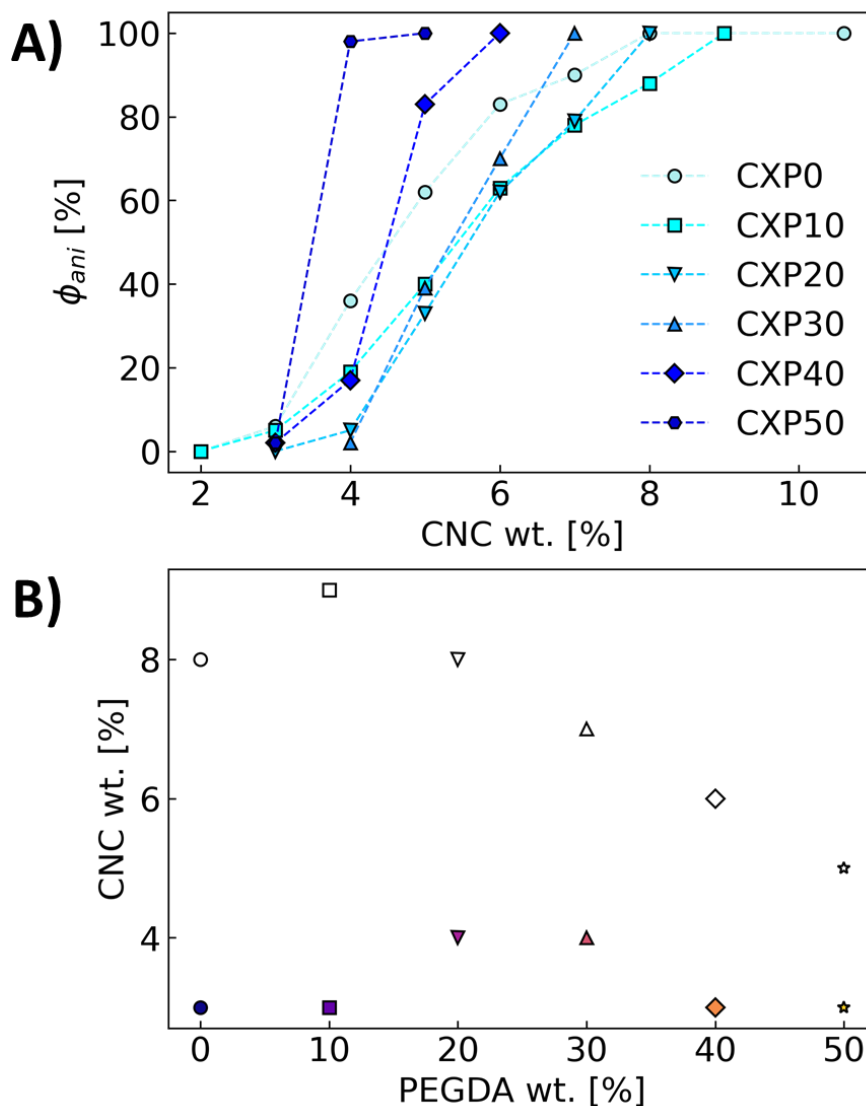


Figure 5.17 : A) Evolution de la fraction de la phase anisotrope (Φ_{ani}) pour des mélanges contenant des quantités différentes de NCC et de PEGDA. B) Variation des concentration critique de la phase anisotrope, C_i en couleur et C_a en blanc, en fonction de la quantité de PEGDA.

La **Figure 5.16** présente les cuvettes dont le pourcentage de phase anisotrope (Φ_{ani}) a été déduit et tracé sur la **Figure 5.17A**. Tout d'abord, pour toutes les concentrations en PEGDA étudiées, une séparation de phase isotrope/anisotrope est observé, ce qui signifie que la présence de PEGDA n'empêche pas l'auto-organisation. L'ajout d'une faible concentration en PEGDA (CXP10), élargit la gamme de concentrations de la présence de la phase bi-phasique par rapport à la série sans PEGDA (CXP0) (**Figure 5.17B**), avec une phase totalement anisotrope pour le C9P10 contre le C8P0. Ce phénomène est le même que vu précédemment avec une diminution de Φ_{ani} dû à l'adsorption du PEGDA à la surface des NCC modifiant leur morphologie et ainsi diminuant

leur pouvoir de chiralité. Par la suite, l'ajout croissant de PEGDA, réduit la présence de la zone biphasique (**Figure 5.17B**), qui est comprise entre 3 et 4 wt% pour l'échantillon CXP50. Cette réduction de la zone bi-phasique peut s'expliquer par le phénomène de déplétion décrit dans la partie précédente et augmentant fortement la force chirale.

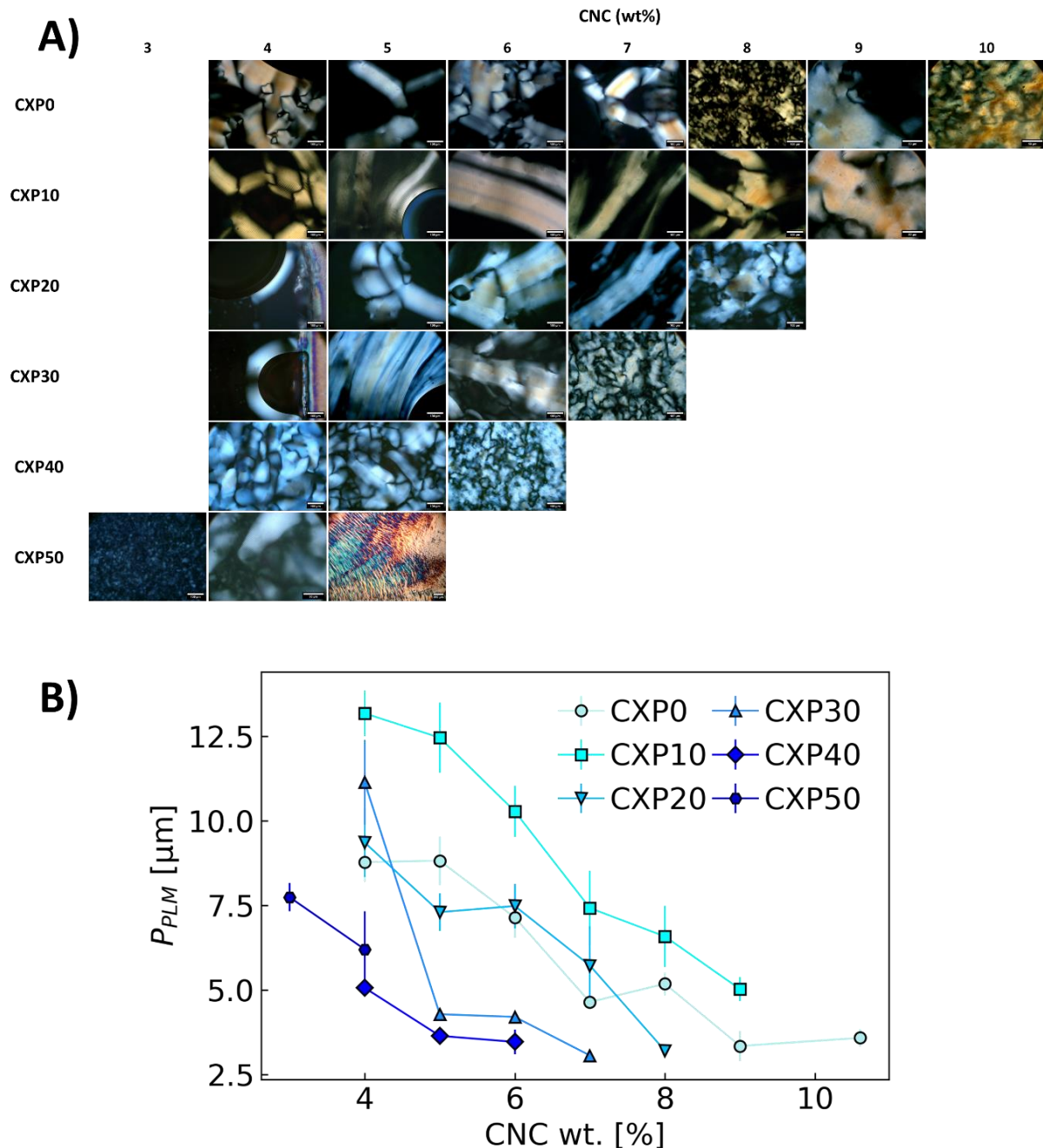


Figure 5.18 : A) Images de microscopie optique en lumière polarisée B) Evolution du pitch (Pas) obtenu par microscopie optique en lumière polarisée (PLM), pour des mélanges contenant différentes quantités de NCC et de PEGDA.

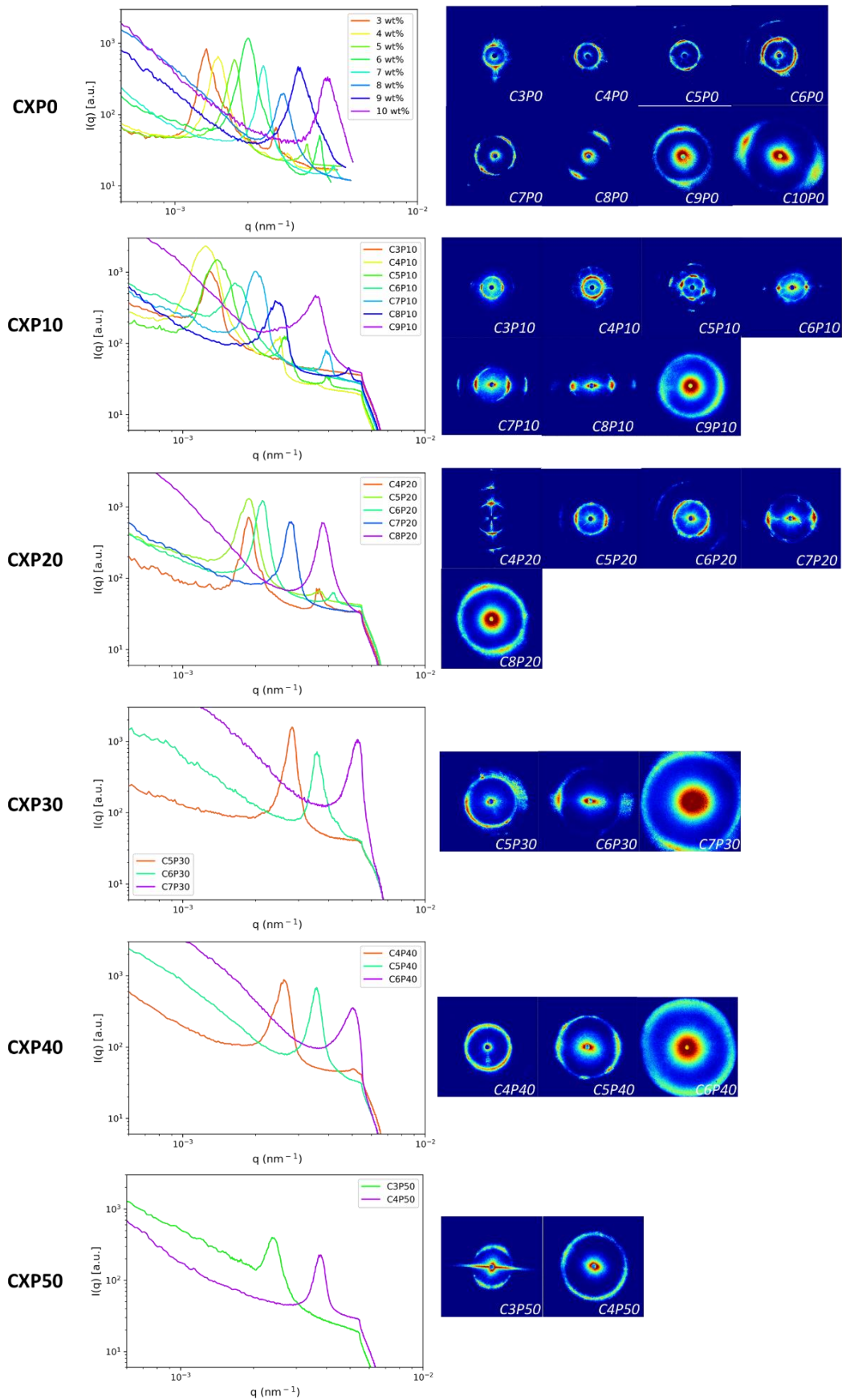


Figure 5.19 : Spectres 2D SALS avec les courbes $I(q)$ correspondantes, pour des mélanges contenant différentes quantités de NCC et de PEGDA.

Des images de microscopie optique en lumière polarisée (PLM) des différents mélanges PEGDA/NCC sont présentées sur la **Figure 5.18A**. Sur chacun des mélanges une distance de pas par analyse d'images dû à la présence de fingerprint est mesurée et présentée sur la **Figure 5.18B**. A noter qu'aux concentrations élevées en NCC et en PEGDA des petits tactoïdes sont formés (C7P30, C6P40, C3P50 **Figure 5.18A**). Cette diminution de la taille des tactoïdes peut provenir de l'augmentation des forces de déplétion mais également de l'augmentation de la viscosité du milieu qui ralentit la coalescence des tactoïdes.

L'évolution du pas en fonction des mélanges a également été mesurée par SALS (**Figure 5.20**). A partir des spectres SALS 2D et des courbes $I(q)$ correspondantes présentées sur la **Figure 5.19**. Les deux techniques de détermination de pas suivent la même tendance (**Figure 5.18B** et **Figure 5.20**). Cependant, les écart-types sont beaucoup plus élevés pour la méthode par microscopie optique, dû notamment à l'observation locale des structures chirales nématiques et également à l'angle d'observation qui n'est pas forcément bien perpendiculaire aux structures cholestériques. C'est pourquoi pour la suite, les valeurs de pas obtenues par SALS seront utilisées (**Figure 5.20**).

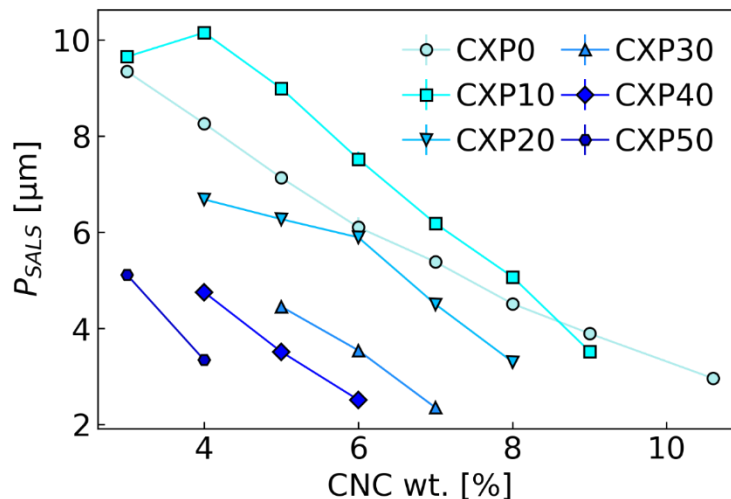


Figure 5.20 : Evolution du pas, pour des mélanges contenant différentes quantités de NCC et de PEGDA.

Tout d'abord, la **Figure 5.20** montre une diminution du pas avec l'augmentation de la concentration en NCC et pour chaque concentration en PEGDA. De plus, à concentration constante en NCC par exemple 6 wt%, le pas diminue fortement avec l'augmentation de la quantité de PEGDA, passant de 6.1 μm pour l'échantillon C6P0 à 2.5 μm pour l'échantillon C6P40. Cependant, dans le cas précis du CXP10, on remarque une

première augmentation du pas jusqu'à 5wt% en NCC puis une diminution au-delà. Ces 2 phénomènes correspondent bien à ceux observés précédemment à concentration constante en NCC, dans la partie 2.2.4.

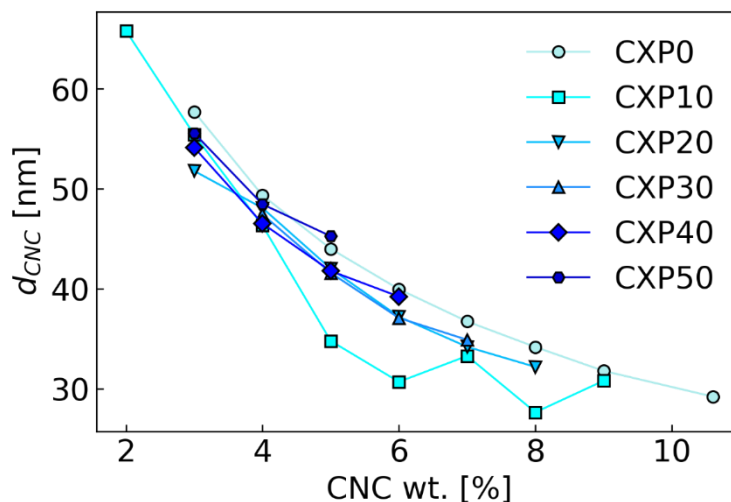


Figure 5.21 : Evolution de la distance interparticulaire entre NCC, pour des mélanges contenant différentes quantités de NCC et de PEGDA.

De plus, il est possible d'observer que la distance interparticulaire ne varie pas beaucoup entre les échantillons CXP0 et les concentrations supérieures à 10 wt% en PEGDA (Figure 5.21) comme cela a pu être observé précédemment. Une distance d égale à 40.0 nm pour le C6P0 est trouvée contre $d = 39.2$ nm pour le C6P40. Néanmoins dans le cas du CXP10 on peut remarquer une diminution de la distance interparticulaire par rapport au CXP0 confirmant les résultats observés à dans la partie 2.2.3.

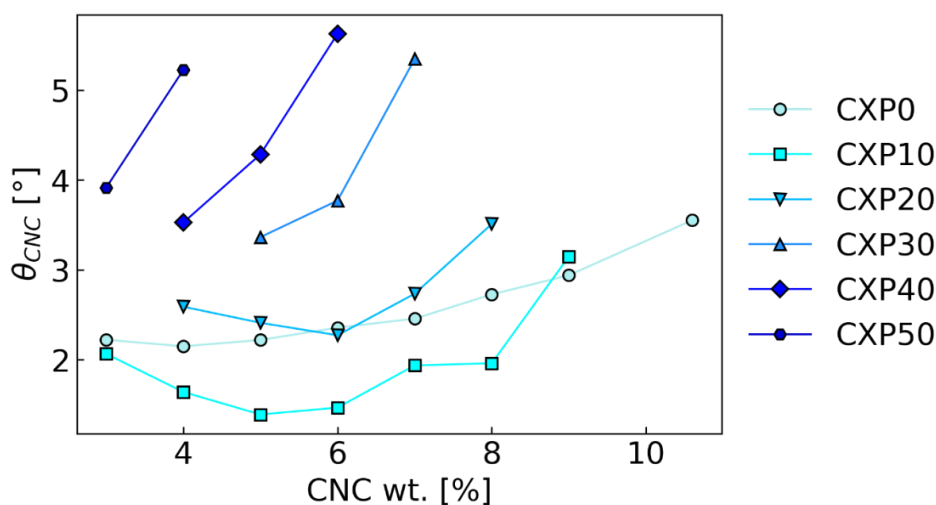


Figure 5.22 : Evolution de l'angle de rotation moyen des plans conjoints θ_{NCC} , pour des mélanges contenant différentes quantités de NCC et de PEGDA.

Enfin, le rapport de la distance interparticulaire avec le pas a permis de tracer pour tous les mélanges l'angle de rotation moyen Θ_{NCC} , présenté sur la **Figure 5.22**. Tout d'abord, une augmentation de Θ_{NCC} est observée avec l'augmentation de la concentration en NCC. Ce phénomène avait déjà été observé par l'équipe de Schütz et al. pour des NCC dans l'eau (Schütz et al. 2015). Cette augmentation semble être de plus en plus prononcée avec l'augmentation de la concentration en PEGDA. En effet, Θ_{NCC} pour chacun des mélanges à concentration fixe de NCC augmente fortement avec l'ajout de PEGDA passant par exemple de $\Theta_{NCC} = 2.35^\circ$ pour le C6P0 à $\Theta_{NCC} = 5.63^\circ$ pour le C6P40. A l'inverse dans le cas du CXP10 Θ_{NCC} diminue. Cette augmentation de Θ_{NCC} , et donc de la force de chiralité avec la concentration en PEGDA a été expliquée précédemment par le phénomène de déplétion. Dans ce domaine de concentrations plus élevées en PEGDA, ce phénomène de déplétion est encore plus marqué c'est pourquoi les Θ_{NCC} augmentent fortement. En effet, les NCC n'étant pas dispersables dans le PEGDA pur, ils seraient amenés à se séparer en deux phases si la nature du solvant change. Effectivement, dans l'échantillon C5P50 nous n'arrivons pas à mesurer du pas ce qui peut provenir de l'augmentation des forces de déplétions avec la concentration en polymère, qui pourrait produire une possible agrégation des particules. La seconde hypothèse sera qu'en plus de la déplétion la viscosité du mélange augmente fortement à cette concentration en PEGDA et NCC stoppant ainsi le cinétique de structuration. Cela est appuyé par l'absence de fingerprint sur l'image en microscopie optique en lumière polarisée (**Figure 5.18A**). C'est également ce qu'ont pu observer Q. Sun et al. avec l'ajout de grandes quantités de PEG provoquant une suppression des phases cholestériques en faveur des phases nématiques (Sun et al. 2022). Ils ont également montré qu'avec l'utilisation d'un PEG d'une masse molaire de 20 kDa, le comportement cristal liquide du système est modifié, alors qu'à 200 kDa la structuration en cholestérique n'est pas possible (Sun et al. 2022).

Enfin la diminution de Θ_{NCC} et donc de la force chirale pour les mélanges CXP10 suivent bien la tendance précédente montrée **Figure 5.15**, mais sur plusieurs concentrations en NCC. Ce résultat appuie l'hypothèse de la diminution de la force chirale dû à l'adsorption du PEGDA à la surface des NCC modifiant leur morphologie.

Un diagramme de phase a donc pu être réalisé (**Figure 5.23**) en mettant en évidence la présence de quatre zones : une première zone inaccessible, pour laquelle il nous est impossible de réaliser les mélanges (il sera peut-être possible d'étudier cette

zone par l'aide du procédé de filtration), une deuxième zone, en dessous de 2 wt% en NCC, correspondant à la zone diluée, où les NCC ne sont pas assez concentrés pour former des structures cholestériques, une troisième zone en bleu, montrant les mélanges arrivant à former des structures cholestériques, enfin une dernière zone en vert, étant une zone de concentration élevée en PEGDA, où il n'est pas possible d'obtenir des structures cholestériques en suspension obtenue par mélange classique.

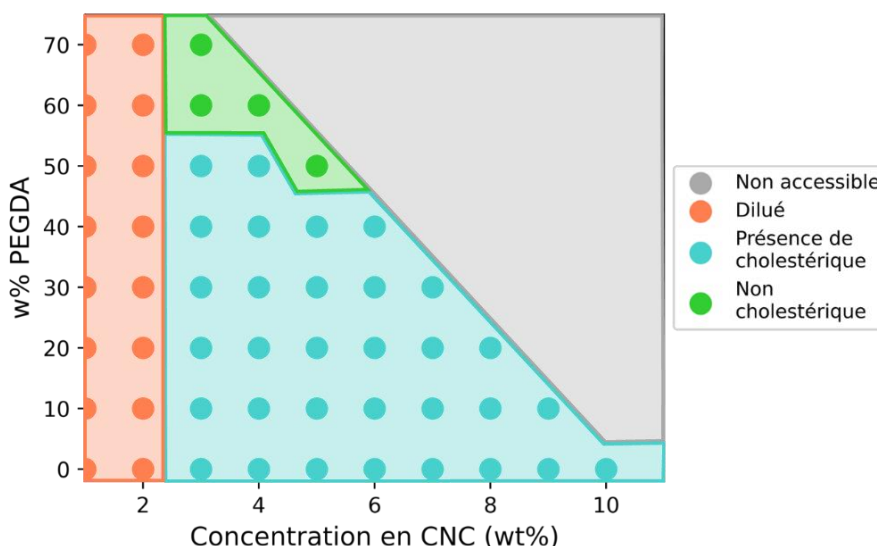


Figure 5.23 : Diagramme de phase des mélanges PEGDA/NCC.


4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons dans un premier temps cherché à caractériser les interactions entre le PEGDA et les NCC. Nous avons alors pu montrer grâce aux expériences d'ITC, de DLS et de potentiel Zêta qu'il y avait très probablement une adsorption du PEGDA sur la surface des NCC.

Ensuite, l'influence de l'ajout du PEGDA sur les propriétés de comportement rhéologique typique de cristal liquide des NCC a été étudiée. La combinaison des techniques de caractérisations multi-échelles a notamment permis de mettre en évidence deux domaines. Un premier domaine avec l'ajout d'une faible quantité de PEGDA (< 4 wt%) qui diminue la force chirale, qui proviendrait de l'adsorption du PEGDA à la surface des NCC modifiant leur morphologie. Ceci a pour conséquence une augmentation du pas accompagné d'une diminution de la fraction volumique de la phase anisotrope. Le second domaine correspondant à l'ajout en plus grandes quantités de PEGDA (> 4 wt%) qui engendre une augmentation de la force chirale, qui serait lié au phénomène de déplétion


induit par la présence de chaînes de polymère autour des NCC organisés. En effet, une fois les surfaces de NCC complètement couvertes de PEGDA, les chaînes de polymères se concentreraient localement, appauvrissant alors le milieu en eau. La conséquence serait alors l'augmentation de la concentration locale en NCC diminuant ainsi le pas. Cependant, la distance interparticulaire reste constante due aux répulsions stériques créées par les chaînes de polymères absorbés à la surface des NCC. L'angle de rotation des couches voisines de NCC est alors augmenté, de même que la force chirale. Puis à une concentration encore plus élevée en PEGDA, la viscosité du milieu augmente fortement pouvant engendrer un ralentissement de la cinétique de structuration cholestérique. Il est remarquable qu'une petite quantité de polymère puisse engendrer de tels modifications du comportement cristal liquide.

Enfin, l'élargissement de cette analyse à une gamme de concentration en NCC et PEGDA a été réalisé. Les phénomènes similaires des deux domaines distincts ont été retrouvés sur de plus nombreux mélanges, permettant d'avoir une idée plus globale du diagramme de phase PEGDA/NCC. Il a également été suggéré qu'à une concentration plus élevée en PEGDA certains mélanges ralentissent ou annulent la formation de structure cholestérique due à l'augmentation de la viscosité des mélanges et également des forces de déplétion, comme l'exemple de l'échantillon C5P50 pour lequel nous n'observons pas de structure cholestérique. Il sera donc intéressant de voir si à l'aide du procédé de filtration il est possible de dépasser ces phénomènes de déplétions et d'agrégation en réussissant à structurer et à concentrer les NCC dans des mélanges aussi concentrés en PEGDA, qu'il est également impossible de dépasser par un simple séchage.



Chapitre 6 :

Développement de nanocomposites PEGDA/NCC



1	Fabrication des nanocomposites	195
2	Nanocomposites 8 mm	196
3	Nanocomposites 1 mm	215
4	Fabrication de nanocomposites orthotropes.....	241
5	Conclusion.....	247

Dans le chapitre précédent nous avons pu montrer que l'ajout de PEGDA engendre une modification du comportement cristal liquide des NCC. Il a été mis en évidence qu'il est difficile d'atteindre des mélanges avec des concentrations élevées en PEGDA, dû à une viscosité élevée combinée au phénomène de déplétion induit par le PEGDA. Cependant, pour la fabrication des nanocomposites solides, comme il a été présenté dans le chapitre 4 partie 3.4, dû au retrait volumique suite au séchage, la formulation 70/30 wt%/wt% de PEGDA/NCC a été choisie. Ainsi dans ce chapitre, nous montrerons comment ce nouveau procédé de mise en forme de nanocomposites à base de NCC, basé sur l'ultrafiltration et la réticulation UV, a permis de contrôler la structuration de ces matériaux.

Une première cellule de filtration permettant d'obtenir des nanocomposites de 2 cm de long, 4 mm de large et **8 mm d'épaisseur** a été utilisée. Ces nanocomposites seront appelés « **nanocomposites 8 mm** ». La structure de ces nanocomposites 8 mm a été analysée par SAXS et MEB. L'influence de différents paramètres du procédé sur la structure finale des nanocomposites 8 mm a été aussi analysée. Tout d'abord, deux concentrations initiales en NCC différentes ont été testées, $C = 0.7 \text{ wt\%}$ et 2 wt\% . Ensuite, deux types de procédures ont été mise en œuvre : i) procédure sans étape de relaxation (**Figure 6.1A**): pour une suspension contenant 2 wt\% de NCC, une pression transmembranaire de ΔP de $1.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ a été appliquée pendant le temps de filtration t_f , avant la photopolymérisation, et différentes valeurs de t_f ont été étudiées : 2, 4, 24 et 65 h. Ensuite, un dépôt a été réticulé par UV sous pression à chaque temps de filtration ; ii) procédure avec une étape de relaxation (**Figure 6.1B**) : pour la suspension contenant 2 wt\% de NCC, une pression transmembranaire de ΔP de $1.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ a été appliquée pendant $t_f = 24 \text{ h}$, suivie d'une étape de relaxation ($\Delta P = 0 \text{ Pa}$) pendant un temps fixe, t_r . Puis la polymérisation UV a été réalisée à la fin de l'étape de relaxation. Différentes valeurs de t_r de 0.5, 2 et 24 h ont été étudiées pour évaluer l'influence du temps de relaxation sur les changements de l'organisation structurale du matériau. Pour toutes ces procédures de mise en œuvre, après la réticulation UV, une dernière étape de séchage à l'air libre du nanocomposite réticulé, est effectuée dans une boîte de Pétri sur une durée d'au moins 24 h.

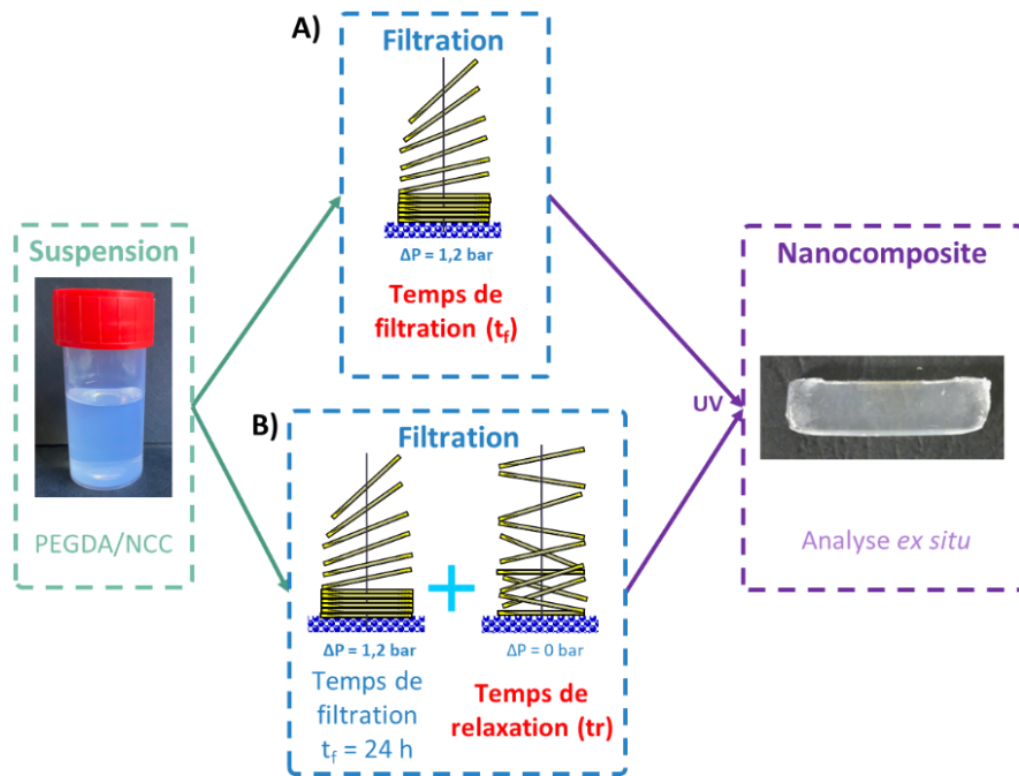


Figure 6.1 : Explications des différentes procédures de filtration.

Une seconde cellule de filtration a été développée afin d'obtenir des nanocomposites de plus grandes dimensions et plus fins (10 cm de long, 4 mm de largeur et **1 mm d'épaisseur**). Ces nanocomposites seront appelés « **nanocomposites 1 mm** ». Cette cellule a été spécifiquement mise au point pour la caractérisation des propriétés mécaniques en traction et des propriétés d'hygromorphisme. Elles ont permis de réduire l'influence de l'étape de préparation de ces échantillons sur les mesures et les résultats de traction et d'hygromorphisme. Les mêmes procédures opératoires que sur les nanocomposites 8 mm ont été utilisées correspondant à des réticulations après filtration ou après la phase de relaxation.

1 Fabrication des nanocomposites

Pour la fabrication des nanocomposites, la suspension de PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% contenant le photoinitiateur a été filtrée dans une des cellules de filtration (1 ou 8 mm). Une fenêtre spécifique en verre de quartz a été conçue et insérée dans la partie supérieure des cellules de filtration afin d'appliquer le rayonnement UV (**Figure 6.2**). Sur la cellule de filtration de 8 mm d'épaisseur, l'irradiation se fait sur 2 cm de largeur, contre 10 cm dans le cas de la cellule de filtration 1 mm. La suspension a été filtrée en mode frontal sur une membrane PVDF de 0.2 μm pendant différents temps sous une pression transmembranaire ΔP de $1.2 \cdot 10^5$ Pa. Après un temps de filtration spécifique t_f (et un temps de relaxation t_r à $\Delta P = 0$ Pa pour les échantillons relaxés), le canal d'alimentation a été exposé au rayonnement UV. Enfin, un échantillon solide a été prélevé des cellules de filtration et séché à l'air pendant au moins 24 h dans une boîte de Pétri (**Figure 6.2**).

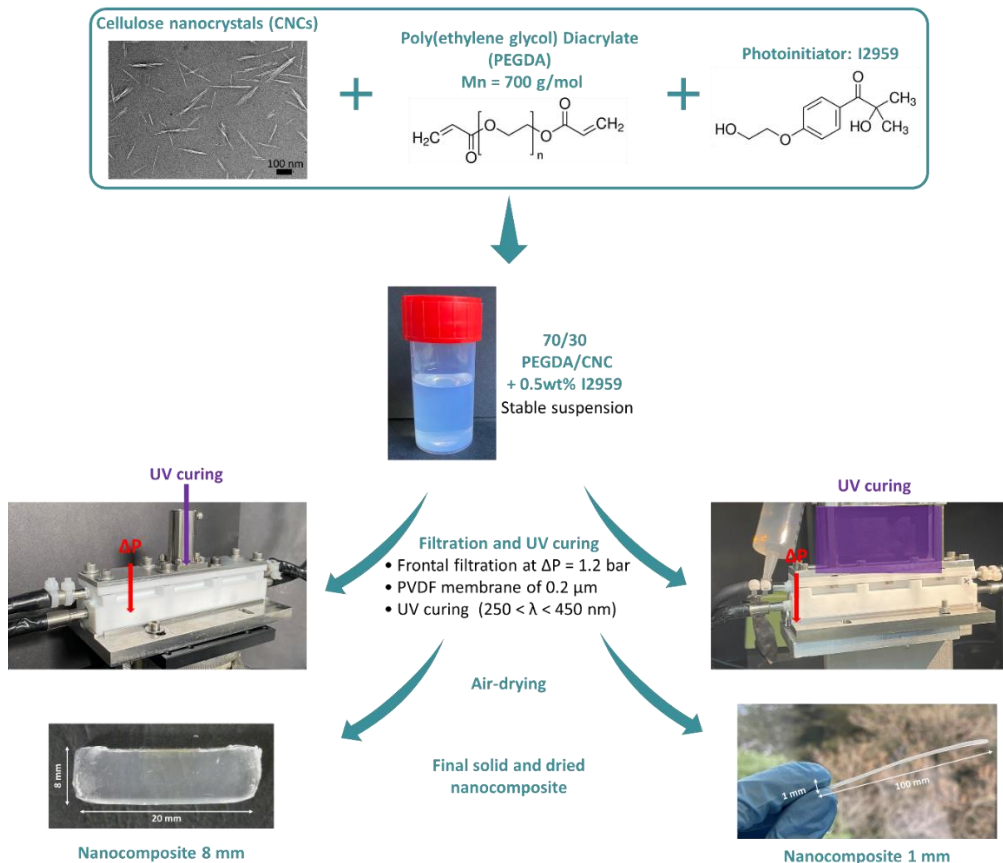


Figure 6.2 : Organigramme du processus de fabrication des nanocomposites. La première étape consiste à mélanger le PEGDA et la suspension de NCC dans un rapport de 70/30 wt%/wt%. Ensuite, la suspension est filtrée pendant divers temps de filtration et de relaxation (t_f et t_r) dans une cellule de filtration dédiée. À la fin du processus, la suspension est photopolymérisée par UV. Le nanocomposite est ensuite retiré de la cellule et séché à l'air.

2 Nanocomposites 8 mm

2.1 Etude du nanocomposite 8 mm à $C_{NCC} = 2 \text{ wt\%}$ filtré 24h

Les résultats de ce paragraphe présentent les différentes analyses et mesures effectuées sur le nanocomposite 8 mm à une concentration en NCC $C_{NCC} = 2 \text{ wt\%}$ filtré 24h. Pendant l'ultrafiltration des suspensions de PEGDA/NCC, l'accumulation de nanoparticules à la surface de la membrane entraîne la formation d'une couche de polarisation de concentration (CPC). Cette accumulation de particules induit une diminution du flux de perméation (**Figure 6.3A**) sans toutefois arrêter complètement la filtration, comme le montre l'augmentation de la masse filtrée avec le temps de filtration (**Figure 6.3B**).

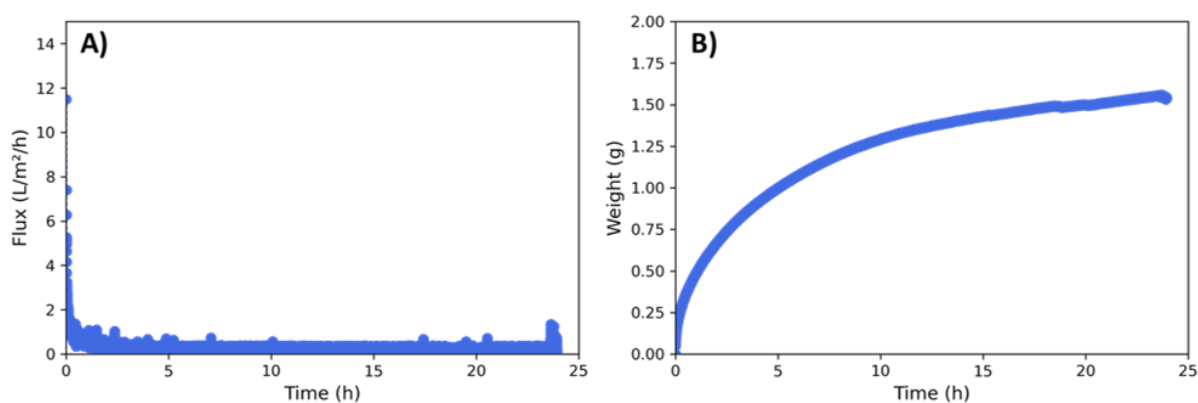


Figure 6.3 : Courbes de filtration de la suspension de PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% à 2 wt% pendant $t_f = 24 \text{ h}$: flux de perméation (A) et masse filtrée (B) en fonction du temps de filtration

En modifiant les paramètres de filtration, la structure et la taille des dépôts peuvent être contrôlées. Des dépôts concentrés et organisés ont été élaborés et caractérisés sur une large gamme d'échelles, allant du nm au μm , à partir d'une suspension de particules diluées. Le dépôt concentré, formé à la surface de la membrane apparaît sous la forme d'une couche blanche, sur la partie basse du nanocomposite (**Figure 6.4A**). L'organisation et la distance moyenne entre les NCC en fonction de la hauteur z dans le nanocomposite ont été obtenues en caractérisant par SAXS l'échantillon depuis la membrane vers son volume avec une précision correspondant à la largeur de la collimation verticale du faisceau de rayons X ($25 \mu\text{m}$). Les spectres de diffusion 2D du nanocomposite sont présentés sur la **Figure 6.4B**.

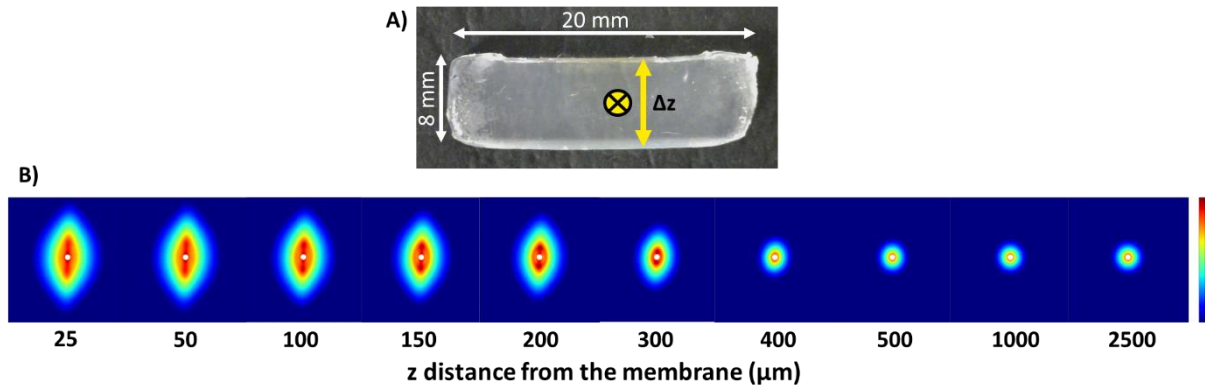


Figure 6.4 : A) Image du nanocomposite PEGDA/NCC 70/30 à 2 wt% filtré pendant $t_f = 24$ h et B) les spectres de SAXS 2D en fonction de la distance par rapport à la membrane dans le volume du nanocomposite (distance échantillon-détecteur = 1.5 m).

Les spectres SAXS sont anisotropes et orientés verticalement jusqu'à une distance z égale à 300 μm , ce qui indique une organisation des NCC parallèles à la surface de la membrane, comme déjà obtenue dans le cas de la filtration frontale des suspensions de NCC sans PEGDA (Chapitre 3) et aussi de l'ultrafiltration tangentielle (Jin et al. 2014; Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Gicquel, et al. 2019; Semeraro et al. 2020). Au-dessus de 300 μm , l'intensité du signal diffusé diminue, et les spectres 2D deviennent circulaires, ce qui correspond la mise en place d'une organisation isotrope (**Figure 6.4B**). De plus, l'intensité du signal diffusé liée à la concentration en particules diminue avec l'augmentation de la distance par rapport à la surface de la membrane. Cette distribution reflète l'existence d'un gradient de concentration des NCC de la surface de la membrane vers le volume, associé au phénomène de la CPC par la formation d'un dépôt dans des conditions spécifiques de filtration (Bacchin, Aimar, et Sanchez 1995; Bhattacharjee, Kim, et Elimelech 1999; Bacchin et al. 2002; Pignon et al. 2012; Semeraro et al. 2020). Ces résultats démontrent l'efficacité de cette nouvelle approche pour la conception de nanocomposites de cellulose en couplant l'ultrafiltration en amont et la réticulation UV *in situ*. Nous montrons également pour la première fois que la réticulation UV *in situ* peut préserver la structure des dépôts obtenue par filtration dans les conditions expérimentales imposées.

À partir des données SAXS, l'intégration radiale de l'intensité diffusée a été déduite en fonction du vecteur de diffusion (**Figure 6.5A**). Les graphiques en Kratky-Plot de cette intégration correspondant à $q^2 \cdot I(q)$ vs. q sont tracés pour chaque distance z de la surface de la membrane (**Figure 6.4B**).

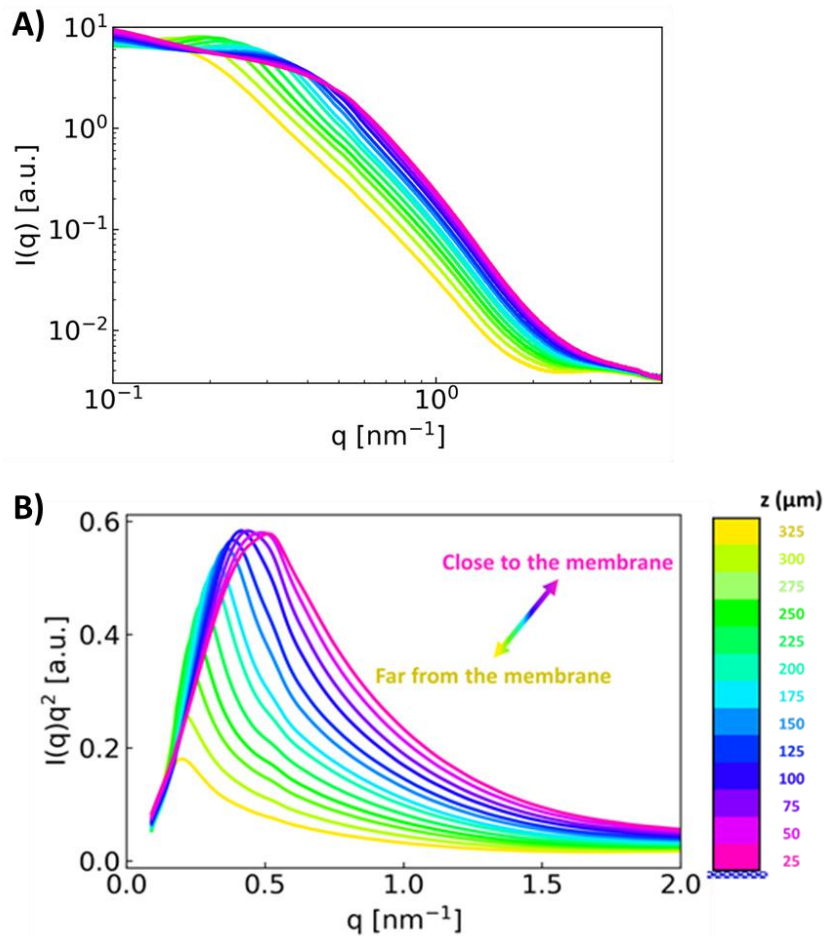


Figure 6.5 : Courbes A) $I(q)$ B) Kratky plot du nanocomposite PEGDA/NCC 70/30 à NCC = 2 wt% filtré pendant $t_f = 24$ h à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa, provenant des spectres 2D de la Figure 6.4. L'échelle de couleur correspond aux différentes distances z par rapport à la surface de la membrane.

L'intensité du pic correspondant à la distance interparticulaire moyenne augmente avec la diminution de la distance par rapport à la surface de la membrane, et se déplace vers des vecteurs de diffusion plus grands. Ces deux observations indiquent la présence d'un gradient de distance interparticulaire au sein du dépôt concentré et, par conséquent, un gradient de concentration au sein du dépôt. En récupérant les vecteurs d'onde correspondants à chaque pic d'intensité diffusée, la distance interparticulaire moyenne des NCC au sein du dépôt concentré est calculée, à l'aide de **l'équation 2.18**. A noter, qu'il nous a été impossible de déterminer le niveau de concentration dans ces nanocomposites, puisque la réalisation d'une courbe de calibration des NCC dans un mélange 70/30 wt%/wt% PEGDA/NCC n'a pas été possible, dû à la restriction du diagramme de phase expliqué dans le **Chapitre 5**. La variation de la valeur de la distance interparticulaire peut être tout de même assimilée à la variation de concentration en NCC à la distance z

considérée. En effet, c'est ce qui a été mis en évidence en phase liquide sur l'analyse des diagrammes de phases des NCC en présence de différentes concentrations en PEGDA.

De plus, l'analyse du paramètre d'anisotropie par la méthode en composantes principales (PCA) des spectres SAXS (**Figure 6.4B**) a permis de déterminer le degré d'orientation des particules en fonction de la distance par rapport à la surface de la membrane. La **Figure 6.6** montre ainsi, la distribution de la distance interparticulaire moyenne et du degré d'orientation (anisotropie) des NCC au sein du dépôt concentré pour le nanocomposite PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% à $C_{NCC} = 2 \text{ wt\%}$ filtré pendant 24 h.

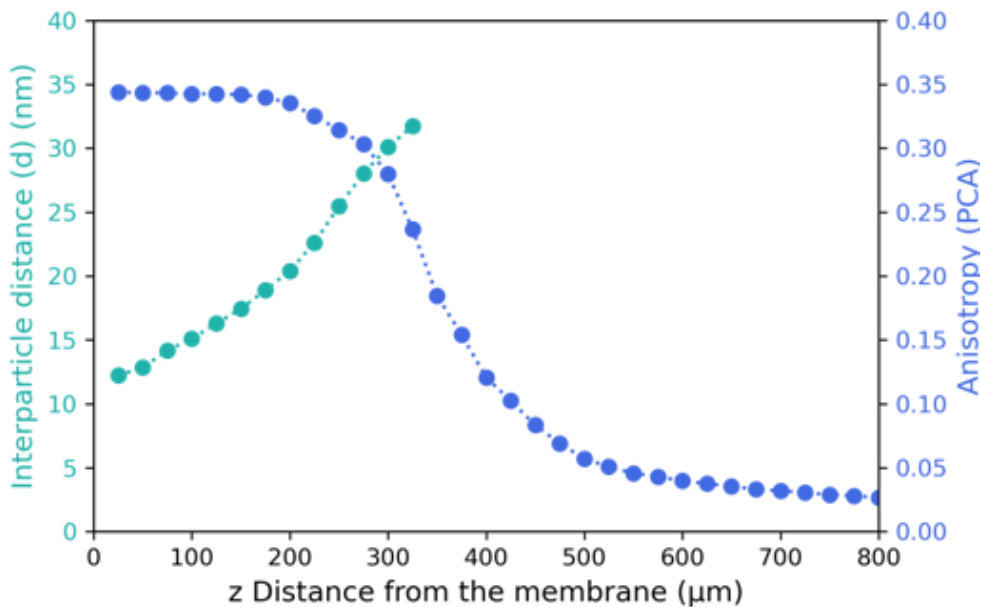


Figure 6.6 : Variation du profil de la distance interparticulaire moyenne (en vert) et du degré d'anisotropie (en bleu) des NCC dans le dépôt concentré du nanocomposite PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% à $C_{NCC} = 2 \text{ wt\%}$ filtré pendant $t_f = 24 \text{ h}$ à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Une distance interparticulaire de 12 nm est mesurée à proximité de la surface de la membrane, elle augmente ensuite continuellement jusqu'à atteindre une valeur de 31.7 nm à $z = 325 \mu\text{m}$. Ces distances sont significativement plus petites que la longueur des NCC (environ 130 nm), et proches de la plus petite largeur des NCC (environ 11 nm), montrant que les NCC sont très concentrés. Elles indiquent aussi au vu de distances entre les objets et de leurs tailles latérales que les NCC ne peuvent être orientés en moyenne que parallèlement les uns aux autres dans le dépôt. A une distance supérieure à $z = 325 \mu\text{m}$, le pic d'intensité des spectres de diffusion correspondant à la distance interparticulaire moyenne disparaît, en raison de la prédominance du signal du PEGDA à faible concentration en NCC. Ce gradient de distance interparticulaire confirme à nouveau

que sous l'effet des forces de pression de filtration il y a la présence d'un gradient de concentration, avec une très forte concentration près de la membrane (correspondant à $d = 12$ nm) et que la photopolymérisation permet de figer cet arrangement. Pour rappel, dans l'eau, les NCC à une concentration de 10 wt% sont à une distance moyenne de 30 nm. Cela souligne l'un des avantages de la filtration, à savoir la capacité à confiner fortement des objets à partir d'une phase diluée, permettant ainsi d'atteindre des niveaux de concentrations et d'anisotropie très élevés, qui ne pourraient pas être obtenus à partir d'une suspension concentrée par mélange d'une poudre de NCC déshydratés dans de l'eau.

De plus, le calcul du paramètre d'anisotropie (méthode PCA) a été réalisé à partir de spectres de diffusion présentés sur la **Figure 6.4B**. Le degré d'anisotropie est présenté sur la **Figure 6.6** et montre que l'anisotropie reste élevée et constante sur une grande partie du dépôt (environ 250 - 300 μm) à une valeur de 0.35. Ensuite elle diminue continuellement jusqu'à atteindre une valeur minimale de 0.02 correspondant à la sortie de la CPC, c'est-à-dire dans un domaine où la concentration correspond à celle de la suspension diluée initiale avec une organisation isotrope. L'application d'un champ de pression à proximité de la membrane entraîne donc une orientation des particules qui reste homogène sur une grande partie du dépôt. La CPC induite par l'accumulation de NCC à la surface de la membrane engendre la formation de couches concentrées anisotropes et structurées qui peuvent conférer des propriétés spécifiques aux nanocomposites. Cependant, la couche reste mince. L'ajustement des paramètres de filtration gouvernant la formation de la CPC est alors un moyen de contrôler et modifier son organisation et sa structure.

2.2 Contrôle structural de la couche orientée des nanocomposites 8 mm en fonction des différents paramètres du procédé de filtration

2.2.1 La concentration initiale en NCC

La concentration initiale en NCC de la suspension d'alimentation est un paramètre influençant la structure finale du dépôt formé pendant la filtration. La **Figure 6.7A** montre la variation des profils de distance interparticulaire moyenne, d , pour deux concentrations initiales de NCC, 0.7 et 2 wt%, associé à la valeur du degré d'anisotropie en fonction de la distance par rapport à la membrane (**Figure 6.7B**).

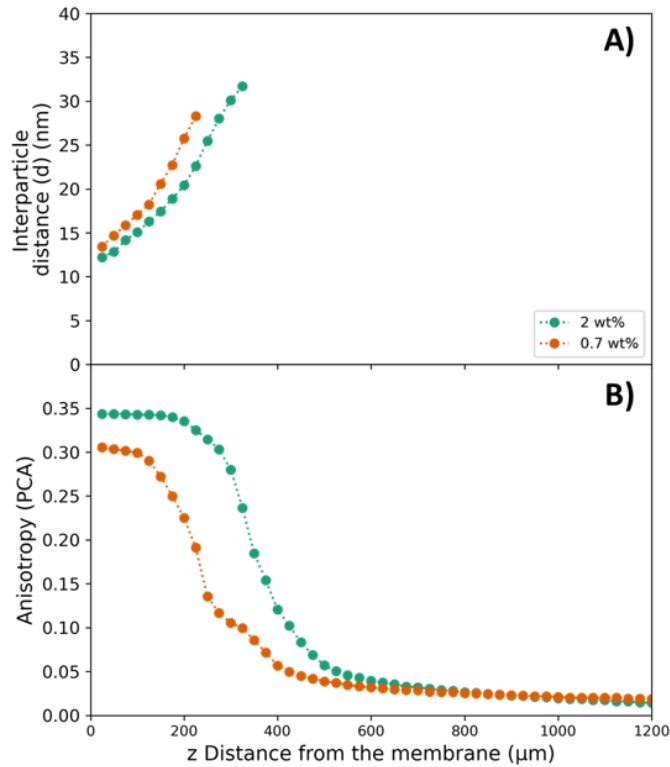


Figure 6.7 : Influence de la concentration initiale en NCC sur les profils de distance interparticulaire moyenne (A) et l'orientation des nanoparticules (B) dans le dépôt concentré du nanocomposite PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% filtré pendant $t_f = 24$ h à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa.

En partant d'une concentration initiale faible (0.7 wt% par rapport à 2 wt%), l'accumulation des particules sous la même pression transmembranaire induit la formation d'une couche plus mince et légèrement moins anisotrope, mais atteignant des distances interparticulaires d comparables (13.4 nm pour 0.7 wt% et 12.2 nm pour 2 wt%) à $z = 25 \mu\text{m}$, puis légèrement plus grandes à $z = 225 \mu\text{m}$, avec $d = 28.3$ nm pour 0.7 wt% contre 22.6 nm pour $d = 2$ wt% (**Figure 6.7A**). La filtration à partir d'une concentration plus élevée, donc avec plus de particules, induit une formation plus rapide du dépôt et entraîne une densification plus élevée de celui-ci. Cela explique la tendance à l'augmentation de l'épaisseur et de la densité du dépôt concentré avec l'augmentation de la concentration initiale.

La concentration en NCC influence également le degré d'anisotropie près de la surface de la membrane, comme le montre la **Figure 6.7B**. Comme précédemment observé sur la **Figure 6.6**, le degré d'anisotropie reste élevé et constant sur une grande partie des dépôts, mais avec différentes valeurs du degré d'anisotropie PCA en fonction de la concentration initiale de la suspension filtrée. Une valeur de 0.35 est obtenue pour la suspension à 2 wt% contre 0.30 à 0.7 wt%. Cette différence peut s'expliquer par le fait

qu'une concentration initiale plus élevée induit une plus petite distance interparticulaire entre les NCC, ce qui tend à forcer les NCC à s'orienter plus fortement parallèlement à la surface de la membrane. Enfin, loin de la surface de la membrane, le degré d'anisotropie PCA diminue régulièrement jusqu'à atteindre une valeur proche de 0, correspondant à la sortie des couches de polarisation de concentration pour les deux cas de concentrations initiales (**Figure 6.7B**). Il est possible d'émettre cette hypothèse due aux résultats précédents obtenus lors de la filtration de NCC dans l'eau (Chapitre 3), montrant une diminution de l'anisotropie jusqu'à arriver à un PCA = 0 à la fin du la CPC.

2.2.2 Le temps de filtration (t_f)

La **Figure 6.8A** présente les profils de distance interparticulaire moyenne des NCC dans les dépôts concentrés à partir de la surface de la membrane ($z = 25 \mu\text{m}$) en fonction du temps de filtration, t_f . Une suspension de NCC à 2 wt% avec du PEGDA (70/30 wt%/wt%) a été filtrée pendant différents temps $t_f = 2, 4, 24$ et 65 h, puis photopolymérisée après chaque temps de filtration imposé. Chaque nanocomposite a ensuite été séché à l'air dans une boîte de Pétri. Ces résultats donnent l'évolution *in situ* de la structure dans les matériaux cellulosiques après différents temps d'élaboration.

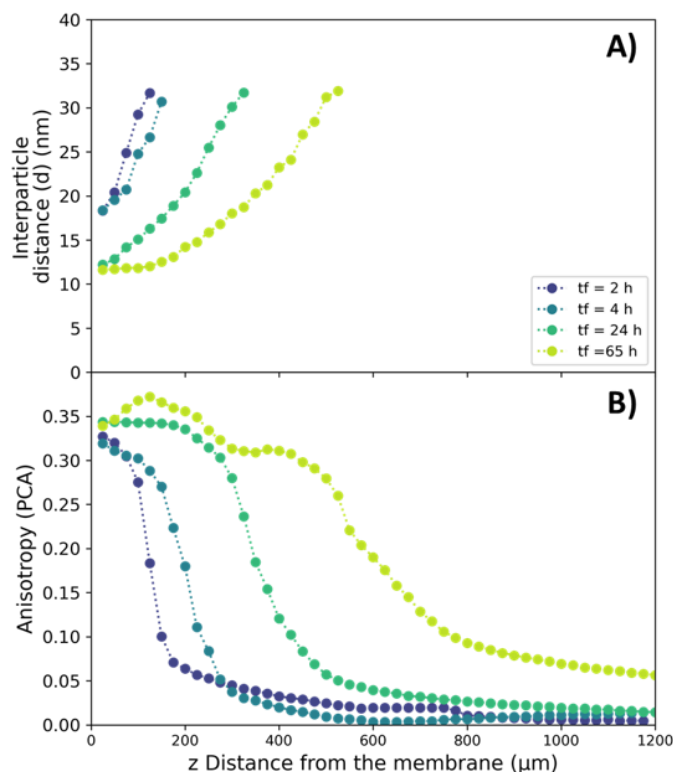


Figure 6.8 : Influence du temps de filtration sur la distribution (A) et l'orientation (B) des NCC dans le dépôt concentré du nanocomposite 8 mm 70/30 wt%/wt% PEGDA/NCC à 2 wt% filtré pendant $t_f = 24$ h à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa.

La variation du niveau d'anisotropie en fonction de la distance à la surface de la membrane nous renseigne donc sur la variation de l'épaisseur de la couche concentrée (**Figure 6.8B**). Ainsi, il apparaît au cours du temps un décalage des valeurs d'anisotropie vers les distances éloignées de la surface de la membrane, mettant en évidence l'augmentation de l'épaisseur de la couche de polarisation de concentration. Elle augmente de 84 μm pour une filtration de 2 h à 464 μm pour une filtration de 65 h. Ces mesures d'épaisseur de couche concentrée ont été réalisées en utilisant la méthode décrite sur la **Figure 6.9**. Cette augmentation de taille du dépôt avec le temps de filtration est due à l'accumulation de particule proche de la surface de la membrane pendant la filtration frontale, ce qui n'est pas le cas pour la filtration tangentielle comme il a été montré par (Jin et al. 2014; Rey, Hengl, Baup, Karrouch, Gicquel, et al. 2019; Semeraro et al. 2020). Après 2 h (**Figure 6.8A**), une distance interparticulaire moyenne d de 18 nm est atteinte à $z = 25 \mu\text{m}$. Au fil du temps, cette distance entre les nanoparticules évolue très lentement, se stabilisant à 12 nm après 65 h de filtration frontale à la même distance $z = 25 \mu\text{m}$ de la surface de la membrane. A noter que cette cinétique d'accumulation est plus rapide quand on s'éloigne de la surface de la membrane. Ceci indique que les premiers temps de filtration conditionnent la concentration des premières couches accumulées, et que la formation du dépôt est alors très dépendante du temps de filtration imposé. Les propriétés de mise en forme de ce nouveau processus sont donc fortement liées aux performances de filtration. Dans les processus de filtration tangentielle, l'augmentation de l'épaisseur de la couche concentrée est régie par le gradient de vitesse à proximité de la surface de la membrane. Rey et al. ont montré que la diminution du flux de perméation au fil du temps sous une pression transmembranaire donnée et un débit tangentielle n'était pas liée à l'augmentation de l'épaisseur de la couche concentrée mais à la concentration de NCC à la surface de la membrane (Rey, et al. 2019). Dans notre cas, les particules s'accumulent au fil du temps, entraînant une augmentation à la fois de la concentration et de la couche accumulée, comme le montre la **Figure 6.8**. Le temps de filtration est donc un paramètre important à prendre en compte lors de l'optimisation et de la conception de matériaux structurés.

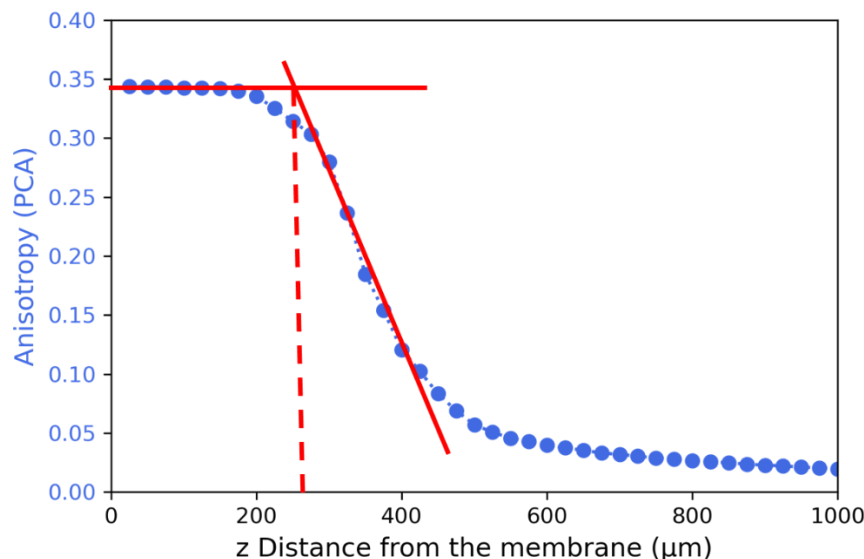


Figure 6.9 : La détermination de l'épaisseur de la couche concentrée sur le nanocomposite PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% à 2 wt% filtré pendant 24 h est réalisée en prenant l'abscisse de l'intersection de la ligne de tendance du plateau d'anisotropie et de la ligne de diminution de l'anisotropie.

À mesure que les NCC se rapprochent très près les uns des autres dans le dépôt concentré, la mesure du degré d'anisotropie PCA dans les dépôts (**Figure 6.8B**) confirment la présence d'une structure organisée des NCC orientés parallèlement à la surface de la membrane. Un plateau d'anisotropie autour de 0.35, comparable pour tout temps de filtration, est présent sur une grande partie de la CPC correspondant à la région du dépôt où la distance interparticulaire moyenne peut être mesurée. Ce plateau est d'autant plus grand que le temps de filtration est long (donc de la quantité de NCC accumulée à la surface de la membrane), traduisant une orientation des NCC sur des épaisseurs plus grandes. Après ce plateau, le degré d'anisotropie diminue continuellement jusqu'à atteindre une valeur proche de 0. Ces résultats montrent que le processus de filtration est très efficace pour orienter les particules, car après 2 h de filtration, le degré d'anisotropie à proximité de la membrane est déjà presque le même à 96.4 % près que celui de 65 h.

Ces derniers résultats confirment donc qu'en modifiant le temps de filtration, il est possible de contrôler l'épaisseur et la densité des dépôts concentrés, tout en maintenant un haut degré d'orientation des particules sur une grande partie du dépôt.

2.2.3 Le temps de relaxation (t_r)

Les propriétés de relaxation des dépôts concentrés sont importantes dans le domaine de la filtration membranaire pour les opérations de nettoyage des membranes. La manière dont la pression transmembranaire est relâchée, le temps de relaxation imposé fait varier l'efficacité des traitements du colmatage. Ainsi, dans ce paragraphe, il est proposé de comprendre comment les propriétés de relaxation peuvent modifier la structuration des couches concentrées et donc du nanocomposite photopolymérisé.

La structure finale des dépôts concentrés a donc été observée et mesurée en modifiant le temps de relaxation t_r correspondant à l'arrêt de la pression transmembranaire ($\Delta P = 0$ Pa) après $t_f = 24$ h de filtration frontale. La **Figure 6.10A** montre les profils de distance interparticulaire moyenne des NCC dans les nanocomposites à partir de la surface de la membrane ($z = 25 \mu\text{m}$) pour des temps de relaxation t_r de 0, 2 et 24 h suivant la filtration d'une suspension de NCC à 2 wt% pendant $t_f = 24$ h pour chaque expérience.

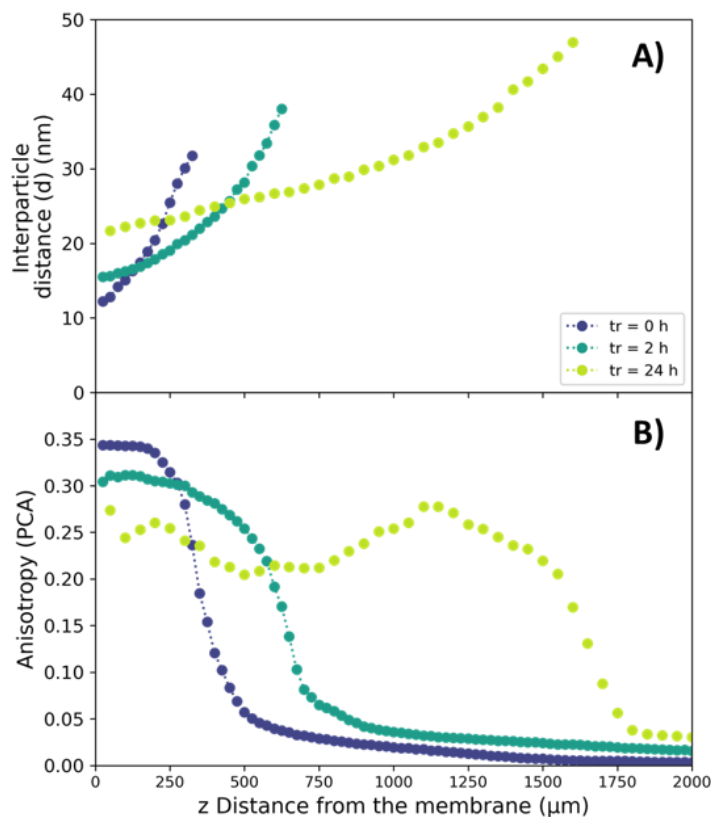


Figure 6.10 : Influence du temps de relaxation t_r sur la distribution (A) et l'orientation (B) des NCC dans les dépôts concentrés des nanocomposites PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% à 2 wt% filtré pendant $t_f = 24$ h à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa.

Ces résultats montrent, un effet important du temps de relaxation sur l'organisation des nanocomposites PEGDA/NCC. Ces courbes des dépôts relaxés indiquent que l'arrêt de la pression transmembranaire a entraîné une expansion des couches concentrées, une augmentation de leur épaisseur et du palier d'anisotropie. En effet, l'épaisseur de la couche concentrée est de 263 μm à $t_r = 0$, 498 μm à $t_r = 2$ h et 1436 μm à $t_r = 24$ h (**Figure 6.10B**). Ces résultats démontrent la possibilité d'adapter le temps de relaxation pour contrôler l'épaisseur des couches orientées et concentrées dans les nanocomposites. En effet, dans la **Figure 6.8B**, on voit que pour 65 h de filtration sous pression, on obtient d'un dépôt de 464 μm avec un niveau d'anisotropie moyen de 0.32, alors que dans la **Figure 6.10B**, après seulement 24h de filtration et 24h de relaxation (soit 48h de fabrication), un dépôt d'environ 1435 μm est obtenu avec une anisotropie moyenne de 0.25. Ainsi, l'opération de relaxation permet de promouvoir une augmentation de l'épaisseur du dépôt de 309 % pour une diminution de 22 % de l'anisotropie. Ces résultats sont donc très prometteurs pour optimiser le temps de fabrication et l'épaisseur des couches orientées des nanocomposites. A noter aussi que l'augmentation de la CPC conduit à une distribution plus homogène des distances interparticulaires, indiquant une tendance à rééquilibrer les concentrations dans le dépôt.

On peut également noter que près de la surface de la membrane, la distance interparticulaire augmente et donc les valeurs de concentration diminuent avec le temps de relaxation, passant de $d = 12$ nm sous pression à $d = 22$ nm pour le profil relaxé $t_r = 24$ h (**Figure 6.10A**). Cela montre que la relaxation, induit une augmentation de l'épaisseur du dépôt, et provoque une diminution locale du degré de concentration à proximité de la membrane. Des distances interparticulaires plus petites ont également été mesurées loin de la surface de la membrane pour des temps de relaxation plus longs. Cela montre que les CPC organisées sous filtration diffusent dans tout le volume pendant la relaxation tout en maintenant l'organisation et la distribution des NCC.

Cette augmentation de l'épaisseur du dépôt concentré et l'homogénéisation de la distance interparticulaire avec le temps de relaxation peuvent s'expliquer par la présence de forces colloïdales et de la pression osmotique qui poussent les NCC à diffuser dans toute la cellule de filtration jusqu'à atteindre un état d'équilibre. De plus, la présence d'une grande quantité de PEGDA augmente significativement la viscosité de la suspension, ce qui devrait ralentir la diffusion des NCC pendant la relaxation.

Le degré d'anisotropie (PCA) a été tracé en fonction de la distance par rapport à la membrane (**Figure 6.10B**). Il diminue avec l'augmentation du temps de relaxation, passant de 0.35 sous pression à 0.25 pour $t_r = 24$ h (**Figure 6.10B**). Malgré l'augmentation du temps de relaxation et une diminution de la concentration au fil du temps, le dépôt concentré reste orienté sur une grande partie du dépôt avec une anisotropie encore significative, par exemple avec un degré d'anisotropie comprise entre 0.2 et 0.25 sur une distance d'environ ~ 1.7 mm pour $t_r = 24$ h. Pour l'élaboration de nanocomposites avec une structure contrôlée en termes d'orientation et d'épaisseur, le temps de relaxation des dépôts est donc un paramètre important à prendre en considération.

2.3 Structure micrométrique des nanocomposites 8 mm par MEB

Afin de caractériser les différents nanocomposites et d'évaluer l'influence des différents paramètres opératoires, des images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur les différents échantillons. Tout d'abord, les images MEB de nanocomposite non filtré et filtré 24h permettent d'illustrer l'efficacité du processus de filtration frontale (**Figure 6.11**).

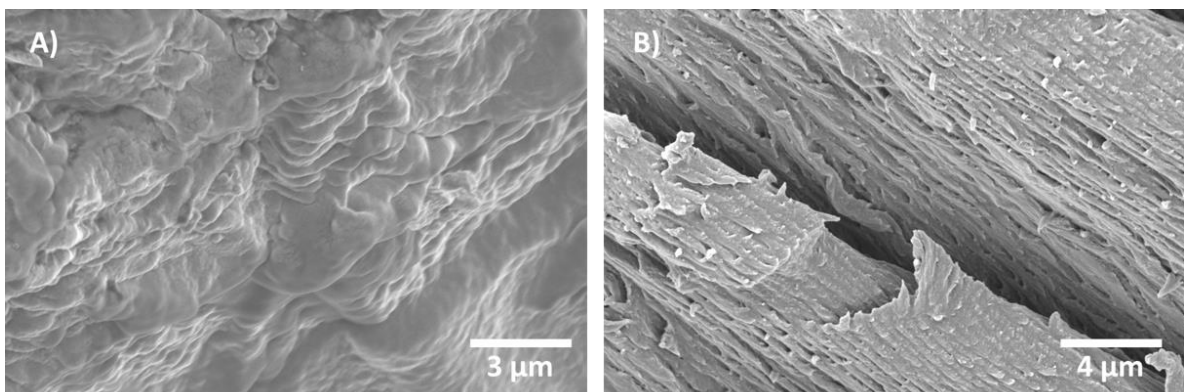


Figure 6.11 : Images MEB des nanocomposites PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% à 2 wt% : A) non filtré B) filtré durant $t_f = 24$ h

Dans le nanocomposite PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% non filtré à 2 wt%, la structure est homogène et sans organisation définie (**Figure 6.11A**). Cependant, le nanocomposite filtré pendant $t_r = 24$ h présente une structure très organisée en couches (**Figure 6.11B**). Cela indique clairement que le champ de pression appliqué pendant la filtration a significativement favorisé la structuration du dépôt. La même organisation sous forme de couches bien définies a été rapportée par Semeraro et al. pour la filtration tangentielle suivie d'un séchage d'une suspension aqueuse de NCC (Semeraro et al. 2020).

Les **Figure 6.12A** et **B** sont des images MEB de la section transversale de la couche de polarisation de concentration dans un nanocomposite PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% à 0.7 wt%, filtré pendant 24 h. Elles confirment les résultats de SAXS, mettant en évidence la présence d'un dépôt structuré de 120 μm d'épaisseur. Une structure texturée est observée sous forme de bandes orientées parallèlement à la surface de la membrane (**Figure 6.12A**), en accord avec les valeurs du degré d'anisotropie PCA qui suggéraient un degré d'orientation élevé des particules près de la surface de la membrane.

L'image à grandissement élevé de la **Figure 6.12B** montre que les bandes sont en réalité des arcs, correspondant à la section d'une organisation cholestérique de NCC, en accord avec les travaux précurseurs de Bouligand (Bouligand 1972; 2008) et rapportés dans s'autres études (Majoinen et al. 2012). En effet, ceci met en évidence que la filtration de suspensions PEGDA/NCC entraîne la formation d'un dépôt concentré dans lequel les NCC sont organisés dans une phase cholestérique, une structure qui est ensuite figée par polymérisation UV.

La présence de la structure cholestérique peut s'expliquer par le fait qu'à proximité de la surface de la membrane, une concentration très élevée est atteinte avec des particules très proches, forçant les NCC à s'organiser en structures cholestériques en présence de chaînes polymères de PEGDA. De plus, la filtration permet à la structure cholestérique de s'orienter, car tous les arcs observés dans les images SEM sont orientés parallèlement à la membrane, ce qui signifie que les axes des hélicoïdes sont orientés perpendiculairement à celle-ci. Par conséquent, en présence du polymère photodurcissable, les NCC sont capables de former une phase cholestérique anisotrope, qui a été préservée lors de la photopolymérisation UV.

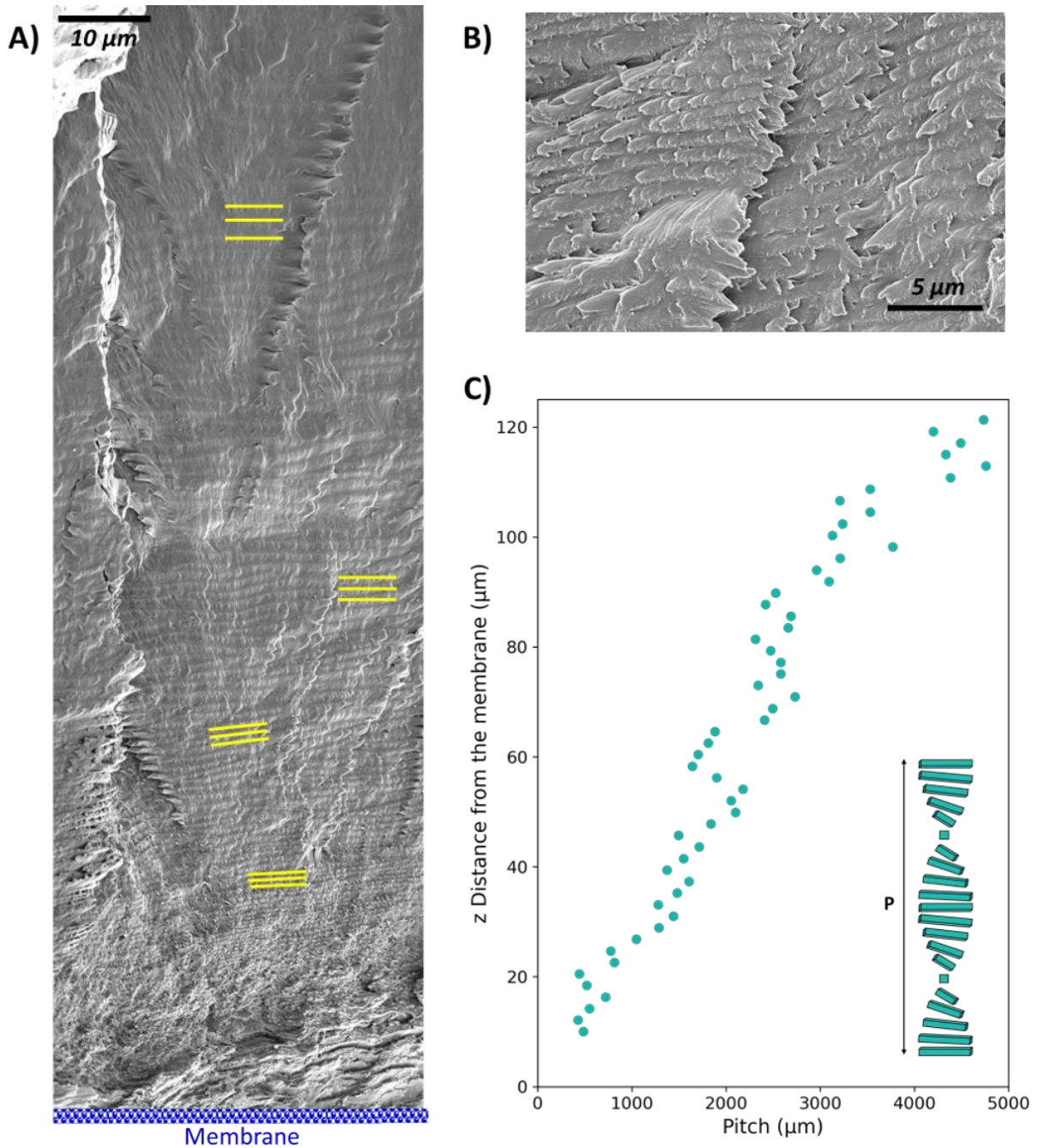


Figure 6.12 : A) et B) Images MEB de section transversale YZ d'un nanocomposite PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% à 0.7 wt% obtenu par filtration pendant $t_f = 24$ h à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa. C) Pas des structures cholestériques en fonction de la distance à la membrane mesurée à partir de l'image A. Les lignes jaunes mettent en évidence l'espacement des bandes (ou demi-pas). L'image en A est un composite de plusieurs images alignées qui couvrent une grande surface de l'échantillon tout en préservant la résolution.

L'image MEB de la **Figure 6.12A** montre des bandes avec un espacement graduel correspondant à un gradient de pas de l'organisation cholestérique (bandes jaunes). Près de la membrane, la distance interparticulaire est petite, ce qui entraîne des bandes très étroites. En s'éloignant de la surface de la membrane, cette distance augmente, comme le

montrent les espacements de bandes de plus en plus grands. Comme indiqué ci-dessus, l'espacement entre les bandes donne une structure en fingerprint, correspondant au demi-pas de la structure cholestérique définie par une rotation de 360° des particules le long de son axe hélicoïdal, comme l'a expliqué Bouligand pour les matériaux biologiques (Bouligand, 1972). De cette manière, le pas de la structure cholestérique des NCC peut être mesuré. À partir de la **Figure 6.12A**, le pas a été déterminé par analyse d'images et représenté en fonction de la distance à partir de la membrane (**Figure 6.12C**). Dans un récent travail décrivant la structure et la transformation des tactoïdes de NCC dans une matrice polymère durcissable aux UV, P.-X. Wang et al. ont observé des bandes périodiques similaires, bien décrites à partir d'images MEB (P.-X. Wang, Hamad, et MacLachlan 2016). Les auteurs ont produit un dépôt avec un espacement de période unique, correspondant à une valeur de pas constante. Dans notre travail, en revanche, un pas continuellement variable a été produit en raison du gradient de concentration de la CPC induit par la filtration et figé par la photopolymérisation du PEGDA. Le pas augmente avec la distance croissante par rapport à la surface de la membrane, passant d'environ 500 nm à environ $z = 20 \mu\text{m}$ de la surface de la membrane à $4.5 \mu\text{m}$ à une distance z de $120 \mu\text{m}$. La variation du pas en fonction de z suit une tendance similaire à celle de la distance interparticulaire déduite du SAXS (**Figure 6.7**). Loin de la surface de la membrane (typiquement au-dessus de $120 \mu\text{m}$), les arcs sont moins clairement définis, ce qui suggère que la phase cholestérique n'est plus présente et que les NCC sont distribués de manière isotrope à mesure que la concentration en particules diminue et que la distance interparticulaire augmente.

Des images MEB, ont également été prises sur le nanocomposite relaxé 24 h (**Figure 6.13**) montrant également des structures cholestériques dues à la présence de lignes sur les images de la **Figure 6.13**. Cela signifie qu'avec la relaxation les NCC restent structurés en structure cholestérique dans le dépôt concentré. Cependant, la fracture de ce nanocomposite ne permet pas de montrer la présence d'un pas presque constant sur l'ensemble du dépôt concentré, comme observer lors de la filtration de NCC dans l'eau (Chapitre 3).

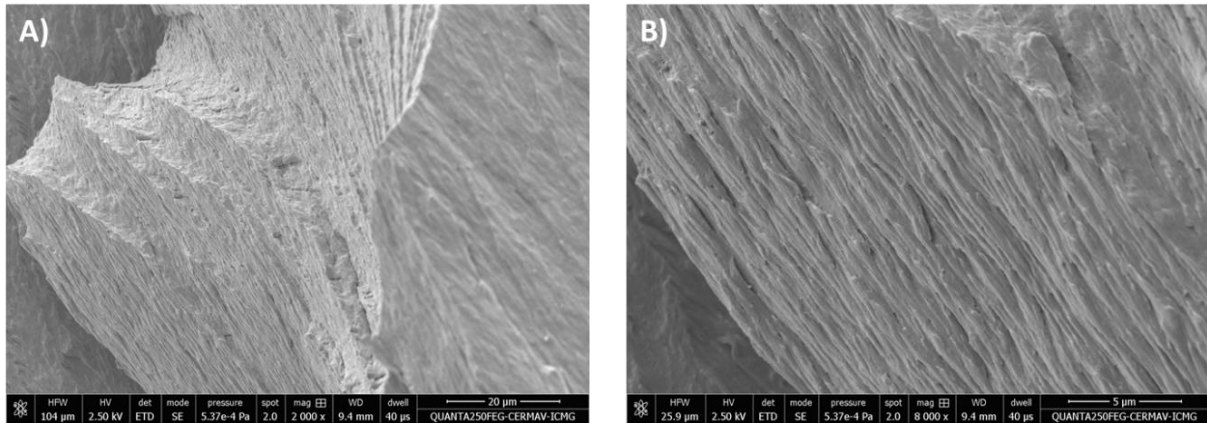


Figure 6.13 : Images MEB d'un nanocomposite PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% à 2 wt% obtenu par filtration à différentes magnifications A) x2000 et B) x8000, avec $t_f = 24$ h à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa et relaxé $t_r = 24$ h à $\Delta P = 0 \cdot 10^5$ Pa.

Les observations MEB combinées aux données SAXS confirment que la filtration peut être utilisée pour obtenir des structures orientées depuis l'échelle nanométrique jusqu'à l'échelle micrométrique.

2.4 Corrélation entre les résultats SAXS et MEB des nanocomposites 8 mm

Ce paragraphe a pour objectif de proposer des interprétations de l'organisation de la structure des nanocomposites en couplant les mesures de SAXS et de MEB. La **Figure 6.14** présente un résumé de résultats pour le nanocomposite PEGDA/NCC 70/30 à 0.7 wt%, $t_f = 24$ h.

Comme mentionné précédemment, des variations dans les distances interparticulaires ont été mises en évidence dans les profils mesurés, comme le montre la **Figure 6.14**. À une distance supérieure à $z = 125$ µm, la distance interparticulaire n'augmente pas avec la même pente que dans la zone située près de la membrane. Ce changement de pente a également été observé pour l'échantillon à 2 wt% (**Figure 6.15**). La présence de structures cholestériques dans le dépôt concentré observée en MEB améliore la compréhension des données $d(z)$ et PCA (z) obtenues par SAXS.

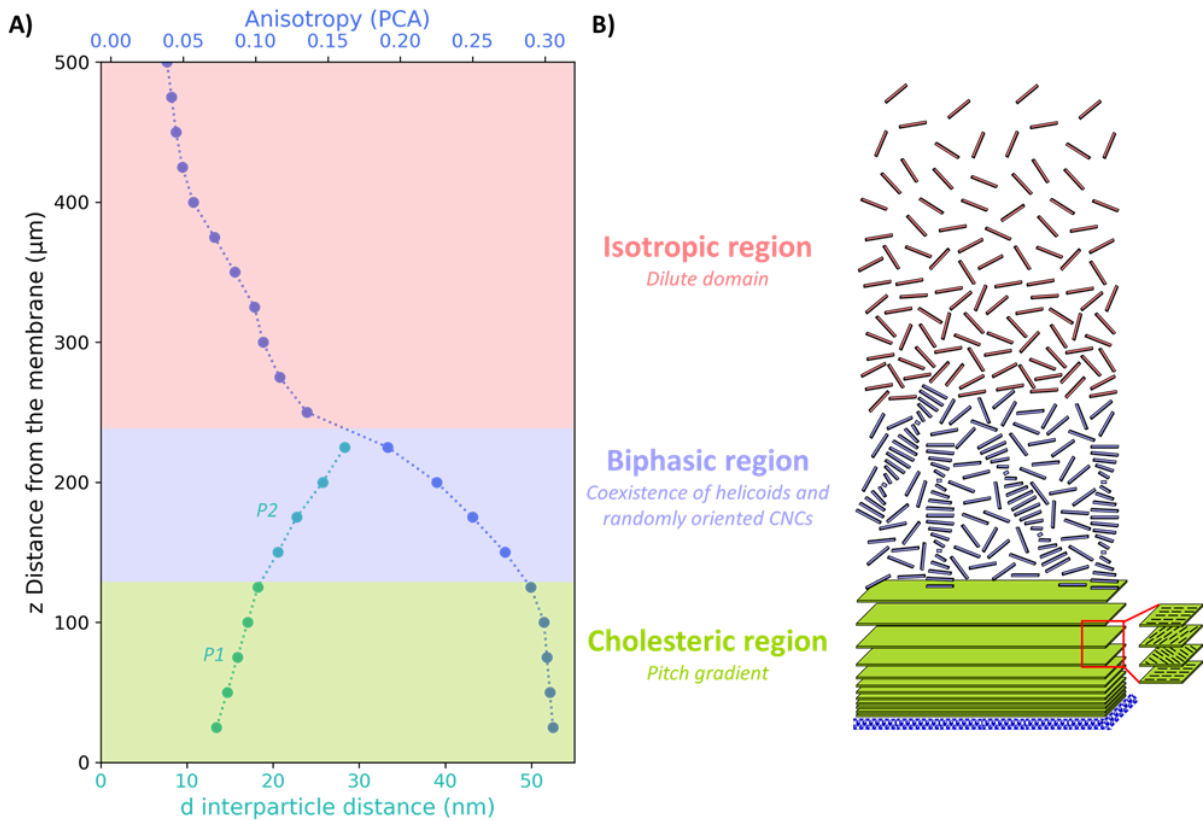


Figure 6.14 : Variation de la distance interparticulaire moyenne et du PCA (A) et schéma proposé de l'organisation des NCC dans le dépôt concentré (B) avec 3 régions : (vert) région cholestérique avec un gradient de pas, (violet) région biphasique et (rose) région isotrope. Ces résultats correspondent au nanocomposite PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% à 0.7 wt% filtré pendant 24 h à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa.

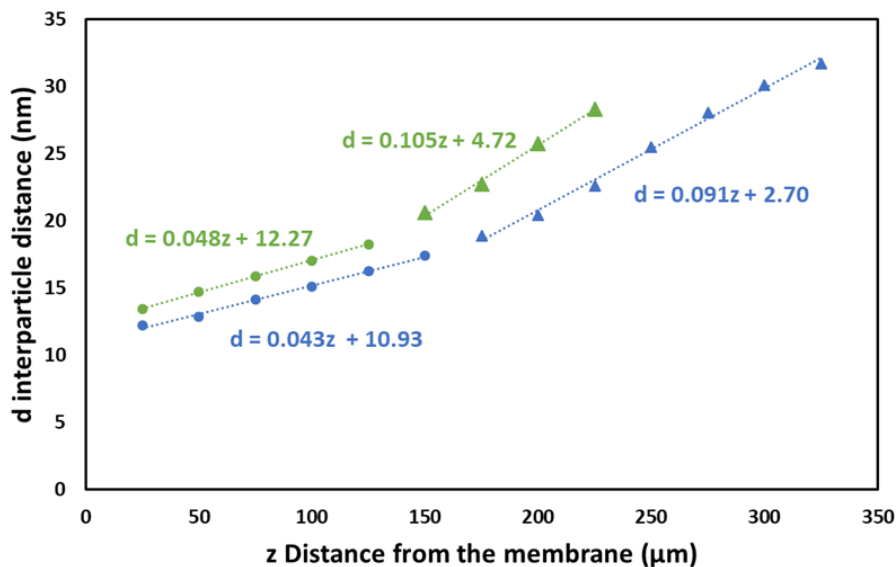


Figure 6.15 : Changement de pente de la distance interparticulaire moyenne en fonction de la distance à la membrane, correspondant au changement de zone entre la région cholestérique et la région biphasique. Pour les nanocomposites : PEGDA/NCC 70/30 wt%/wt% à 0.7 wt% (vert) et 2 wt% (bleu) pour un $t_f = 24$ h.

Il est donc possible de diviser les courbes de distance interparticulaire moyenne et de degré d'anisotropie PCA obtenues par SAXS en 3 régions principales (**Figure 6.14A**). La région de 25 à 125 μm , correspondant aux bandes les plus proches de la surface de la membrane, présente une anisotropie constante à une valeur d'environ 0.3, associée à un profil de distance interparticulaire croissant avec z (gradient de concentration en NCC). Il convient également de noter que la fin de l'anisotropie constante est corrélée avec le changement de pente observé dans le profil de distance interparticulaire. Pour expliquer ce phénomène d'anisotropie saturée, nous postulons que les NCC ne sont organisés que dans une structure cholestérique dans le dépôt près de la surface de la membrane jusqu'à une distance interparticulaire critique, correspondant au changement de pente (P1 et P2 dans la **Figure 6.15**). Cette valeur critique de distance interparticulaire (environ 18 nm) est retrouvée dans les cas de filtration, pour les nanocomposites à 0.7 et 2 wt% avec $t_f = 24$ h (**Figure 6.15**). Cette organisation cholestérique implique une rotation des NCC autour de leur axe hélicoïdal cholestérique, ce qui induit une variation de l'angle d'orientation des NCC sur des distances de l'ordre de quelques micromètres (correspondant au pas de cette organisation). Cette rotation des NCC autour de leur axe hélicoïdal cholestérique a été observée dans le volume déterminé par la largeur de collimation du faisceau de rayons X, soit sur $25 \times 56 \mu\text{m}$. Cependant, sur les images MEB, toutes les bandes sont orientées dans la même direction, parallèlement à la surface de la membrane, ce qui signifie que les domaines cholestériques sont tous orientés dans la même direction. Cela justifie pourquoi l'anisotropie observée dans les données SAXS est maximale et constante au-delà d'un niveau de distance interparticulaire correspondant à la formation d'une unique structure cholestérique (sans particules de NCC isolées). En effet, l'observation a été faite à l'échelle des particules sondées par SAXS, qui ont une variation de l'angle d'orientation correspondant à la rotation des NCC autour de leur axe hélicoïdal (sous structure cholestérique). Cette variation d'angle est moyennée dans le volume sondé par la zone sondée par les rayons X, formant un plateau d'anisotropie. Cette hypothèse est étayée par les mesures à partir d'images MEB, qui montre que la structure cholestérique s'étend sur 120 μm , correspondant à la longueur du plateau d'anisotropie observé sur les courbes SAXS. Ceci explique pourquoi le niveau d'anisotropie atteint un plateau maximum.

Dans la région s'étendant de 125 à 225 μm (**Figure 6.14A**), correspondant à la région au-dessus de la distance interparticulaire critique correspondant à cette structure

cholestérique unique (18 nm), la distance interparticulaire augmente avec z tandis que l'anisotropie diminue. La coexistence de domaines cholestériques et isotropes dans cette région de transition pourrait expliquer ces évolutions de la manière dont varie la distance interparticulaire dans les différentes régions A (cholestériques) et B (biphasiques), repérées en vert et mauve respectivement (**Figure 6.14B**). Cela pourrait être confirmé par d'autres observations à différentes échelles de longueur. En effet, cette région pourrait correspondre à une transition d'un état isotrope loin de la membrane à un assemblage de NCC dans une structure chirale nématique près de la membrane. À mesure que les NCC s'approchent de la membrane, l'augmentation de la concentration induit une diminution de la distance interparticulaire et une compaction de l'assemblage de particules. La contrainte stérique favorise ainsi l'orientation parallèle des NCC, ce qui explique l'augmentation de l'anisotropie.

Dans la région de 225 à 500 μm (**Figure 6.14A**), la distance interparticulaire n'est plus mesurable avec l'installation utilisée dans notre étude, mais le profil de PCA diminue, puis se stabilise vers 0. Cela signifie que cette région correspond à une région presque isotrope avec une organisation aléatoire des particules (**Figure 6.14B**) et donc une valeur du degré d'anisotropie diminuant pour atteindre presque 0.

2.4.1 Détermination de θ_{NCC} dans le nanocomposite

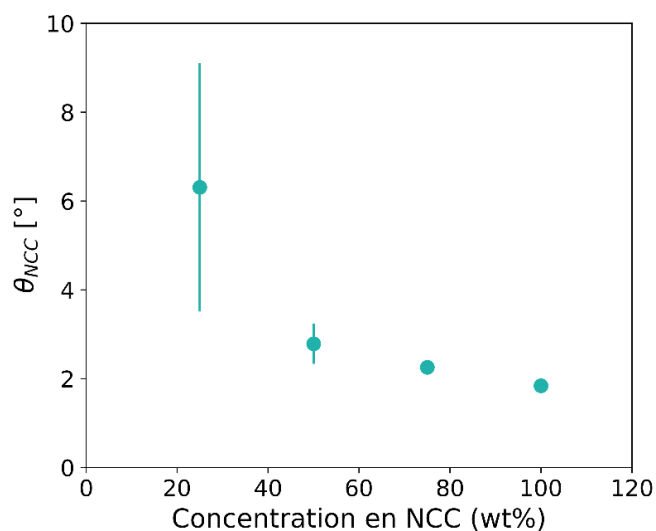


Figure 6.16 : Evolution de l'angle de rotation des plans conjoints de NCC des structures cholestériques dans le nanocomposite PEGDA/NCC 70 wt%/30 wt% à $C_{NCC} = 0.7$ wt% filtré 24h à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa, déduit des données SAXS et MEB.

En rapportant les valeurs du pas mesurer par MEB avec les valeurs de distance interparticulaire obtenue par SAXS, il a été possible de remonter à l'angle de rotation

entre les couches conjointes de NCC (θ_{NCC}) dans les structures cholestérique dans le nanocomposite 8 mm à 0.7 wt% en NCC filtré $t_f = 24h$ (**Figure 6.16**). Il est possible de retrouver un gradient d'angle à l'intérieur du nanocomposite, avec un angle élevé aux alentours de 6° qui diminue continuellement en s'éloignant de la membrane jusqu'à atteindre une valeur proche de 2° . Cette variation d'angle à concentration fixe en PEGDA peut correspondre à une variation de concentration. En effet, comme présenté dans le **Chapitre 3** et **5**, l'angle de rotation augmente avec la concentration NCC. D'après Schütz et al., cette augmentation de l'angle de rotation avec la concentration proviendrait d'une augmentation de la répulsion électrostatique qui favoriserait une déviation croissante par rapport à un arrangement parallèle (Schütz et al. 2015). Ce résultat malgré qu'il soit assez approximatif au vu de l'incertitude sur la détermination du pas sur les images MEB, montre tout de même l'avantage d'une caractérisation multi-échelle qui permet de mettre en avant des phénomènes nouveaux et caractériser encore plus précisément ce système. Il pourrait être intéressant et envisageable de faire de la tomographie X afin de mieux visualiser encore cette structure.

3 Nanocomposites 1 mm

Le développement d'une nouvelle cellule de filtration a permis l'obtention de nanocomposites de dimensions 100 x 3.5 x 0.7 mm (L x l x h). Ces nanocomposites sont appelés nanocomposites 1 mm.

3.1 Comportement général des nanocomposites 1 mm

Les nanocomposites obtenus à partir d'une suspension soniquée de PEGDA/NCC 70 wt%/30 wt% avec une concentration initiale en NCC de 2 wt%, sont présentés sur la **Figure 6.17**. Les conditions de filtration des nanocomposites présentées dans cette partie sont définies dans le **Tableau 6.1**.

Tableau 6.1 : Conditions de filtration des nanocomposites 1 mm

	Temps de filtration (en h)	Temps de relaxation (en h)
ISO	0	0
FF24	24	0
FF24R24	24	24
FF66R24	66	24

Le nanocomposite ISO est très transparent comparé aux autres qui ont tendance à blanchir et devenir iridescents dû à la couche concentrée de NCC formée au cours du temps de filtration ou de relaxation.

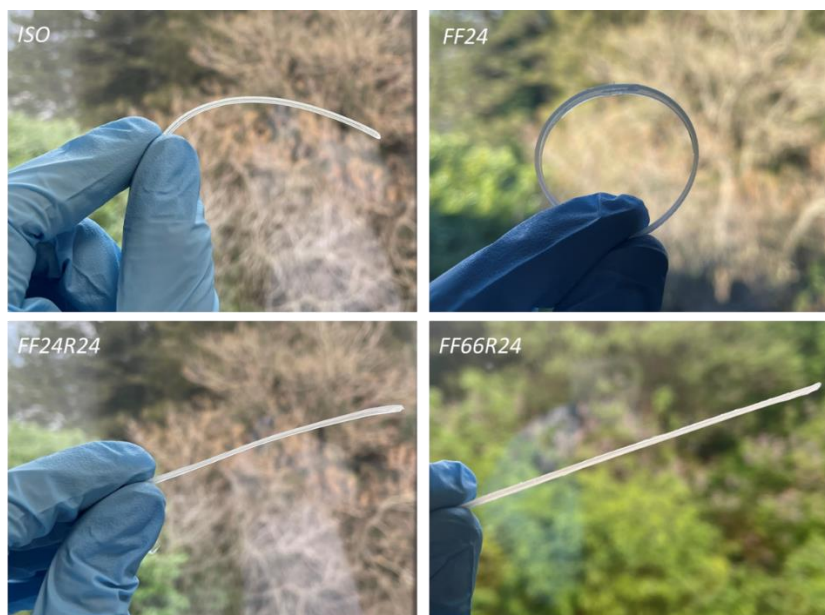


Figure 6.17 : Images des nanocomposites 1mm ISO, FF24, FF24R24 et FF66R24

Une fois photopolymérisés les échantillons ont tous tendance à courber lors du séchage, c'est pourquoi ils ont été comprimés avec une certaine masse durant cette étape. Cependant, malgré cette précaution, différents comportements apparaissent. Le nanocomposite non relaxé et filtré 24h (FF24) reste courbé à l'inverse de la gravité, comme le montre la **Figure 6.17**. Contrairement à cet échantillon, les nanocomposites relaxés FF24R24 et FF66R24 sont restés très plats après séchage comme le montre la **Figure 6.17**. Cette différence de courbure peut s'expliquer par la différence d'épaisseur de la couche de polarisation (ou dépôt concentré) dans les nanocomposites, et de la différence de répartition des concentrations en NCC dans l'épaisseur induisant des différences de contraintes locales lors du séchage. En effet, comme vu précédemment dans les nanocomposites 8 mm, l'épaisseur du dépôt concentré pour un nanocomposite filtré pendant $t_f = 24h$ est de $325 \mu m$ contre $1436 \mu m$ pour un temps de relaxation t_r de 24h. Cela montre que dans le cas du nanocomposite relaxé, le dépôt concentré occupe l'ensemble de l'épaisseur du nanocomposite, conduisant à une redistribution plus homogène des NCC dans le volume de l'échantillon, alors que dans le cas du FF24 il occupe une fraction plus faible de l'épaisseur totale du nanocomposite. Cela implique que le FF24 comporte une partie extrêmement rigide, concentrée en NCC, et une autre partie

très souple, composée quasiment uniquement de PEGDA. Ceci génère des contraintes internes lors du séchage, favorisant ainsi la courbure du matériau. Concernant, le nanocomposite ISO, il est très souple dû à la très faible quantité de NCC présente, ce qui le fait courber vers le bas, dans le sens de la gravité, comme montré sur la **Figure 6.17**. Il ne présente pas de rigidité mécanique suffisante pour lui permettre de rester à plat, montrant tout l'intérêt du procédé de mise en forme sous filtration. Les nouvelles cellules de filtration permettent donc de fabriquer des nanocomposites avec de nouvelles dimensions et des caractéristiques mécaniques intéressantes. Il est important de comprendre qu'elle est l'apport de ce nouveau mode de fabrication sur la structure des nanomatériaux élaborés.

3.2 Structures des nanocomposites 1 mm

3.2.1 *Caractérisation par microscopie optique entre polariseurs croisés*

Du fait de leur épaisseur fine (environ 1 mm), il est possible d'observer ces nanocomposites en microscopie optique entre polariseurs croisés (En vue YX). Les images de microscopie optique entre polariseurs croisés sont présentées sur la **Figure 6.18**.

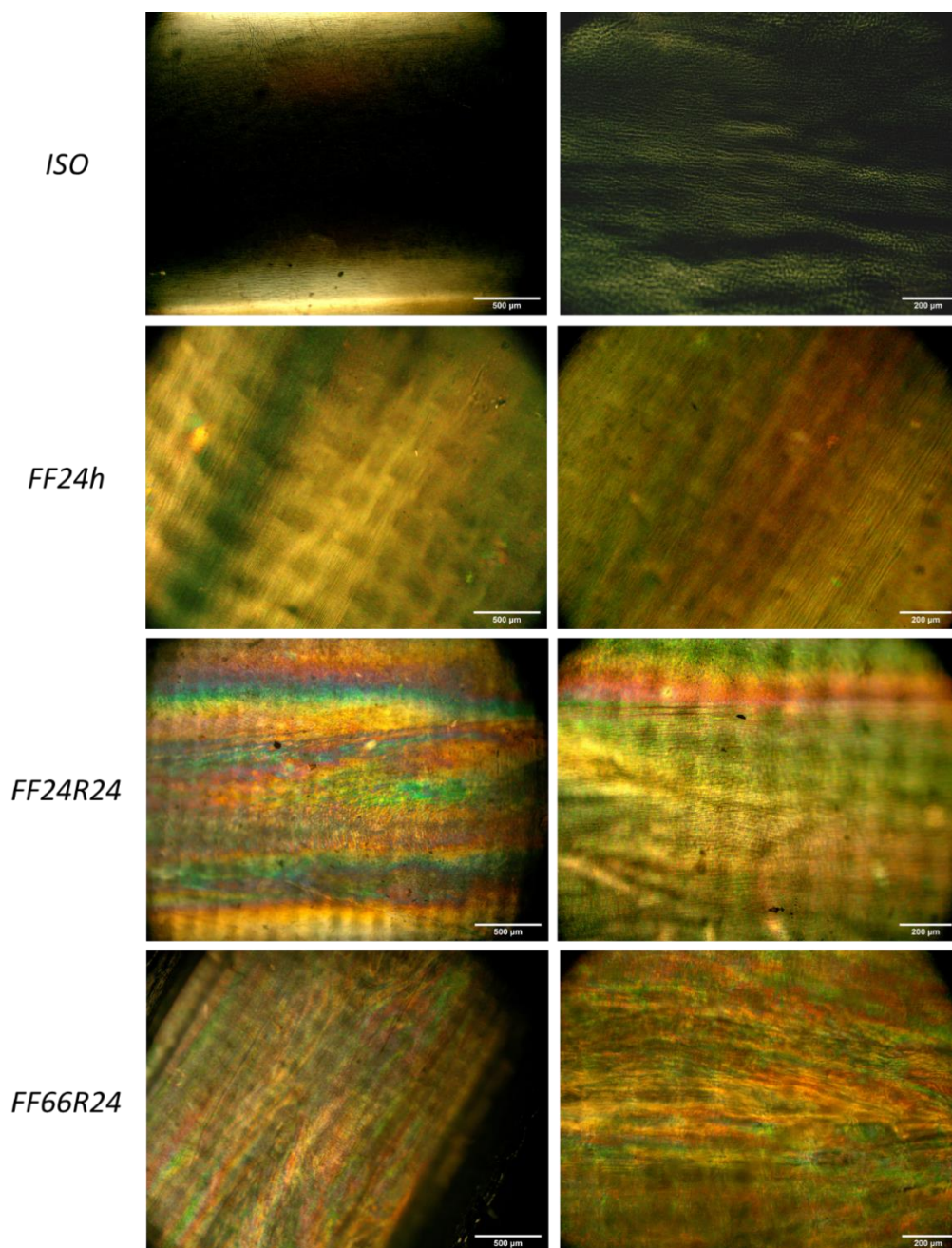


Figure 6.18 : Images de microscopie polarisée des nanocomposites ISO, FF24, FF24R24 et FF66R24 pour deux grossissements x5 et x10.

Ces images montrent une augmentation de la biréfringence avec le temps de filtration. En effet, pour l'échantillon ISO la biréfringence est quasiment nulle alors que pour les échantillons FF24, FF24R24 et FF66R24 la biréfringence est beaucoup plus élevée et marquée. Cela s'explique par la quantité de NCC qui est beaucoup plus élevée pour les nanocomposites filtrés que dans celui non filtré, ce qui confirme la présence d'un dépôt concentré à l'intérieur des nanocomposites filtrés. Ces échantillons filtrés et relaxés semblent aussi présenter une structure alignée notamment sur les images au fort grossissement.

3.2.2 Caractérisation structurale par MEB

Les images MEB de ces différents nanocomposites sont présentées sur la **Figure 6.20**. L'analyse de ces images est plus complexe que celles des nanocomposites 8 mm. En effet, la réalisation de coupe transversale a été plus difficile puisque les nanocomposites 1 mm sont plus souples que les nanocomposites 8 mm. Les images présentées sont des observations des tranches comme indiqué dans le schéma de la **Figure 6.20**.

L'une des premières choses observables est que pour l'échantillon ISO, la structure est lisse contrairement aux autres nanocomposites filtrés qui ont une surface texturée, provenant de la présence des NCC en plus grande quantité dans le cas des nanocomposites filtrés. Pour les nanocomposites FF24 et FF24R24 la structure est difficilement définissable ; cependant il est possible d'observer des points blancs pointant vers l'observateur, ce qui pourrait correspondre à des NCC. Cette absence de points blancs dans l'échantillon ISO met en évidence l'augmentation de la concentration en NCC avec le temps de filtration.

Dans ces deux cas, aucune preuve de la présence des structures cholestériques n'est réellement identifiable contrairement à ce qui a pu l'être sur les nanocomposites 8 mm. Dans le cas du nanocomposite FF66R24, il semblerait y avoir la présence d'arceaux et d'une structures ressemblant fortement aux structures cholestériques observées dans l'article de Majoinen et al (Majoinen et al. 2012) (**Figure 6.19**). L'absence de structure cholestérique bien définie dans les nanocomposites FF24 et FF24R24 peut être un artefact de la coupe.

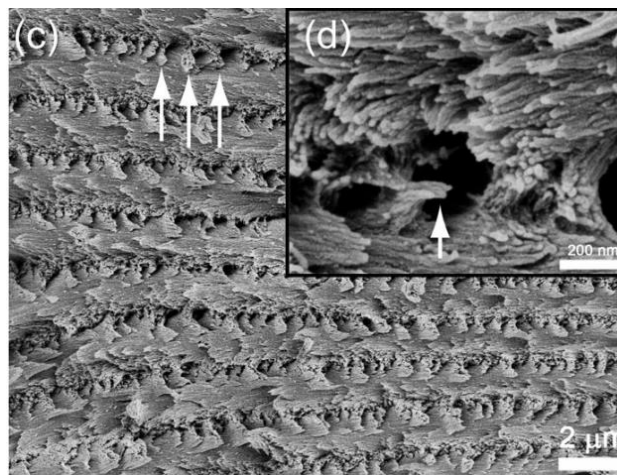


Figure 6.19 : Image MEB de structures cholestériques dans un film de NCC séché issu de (Majoinen et al. 2012).

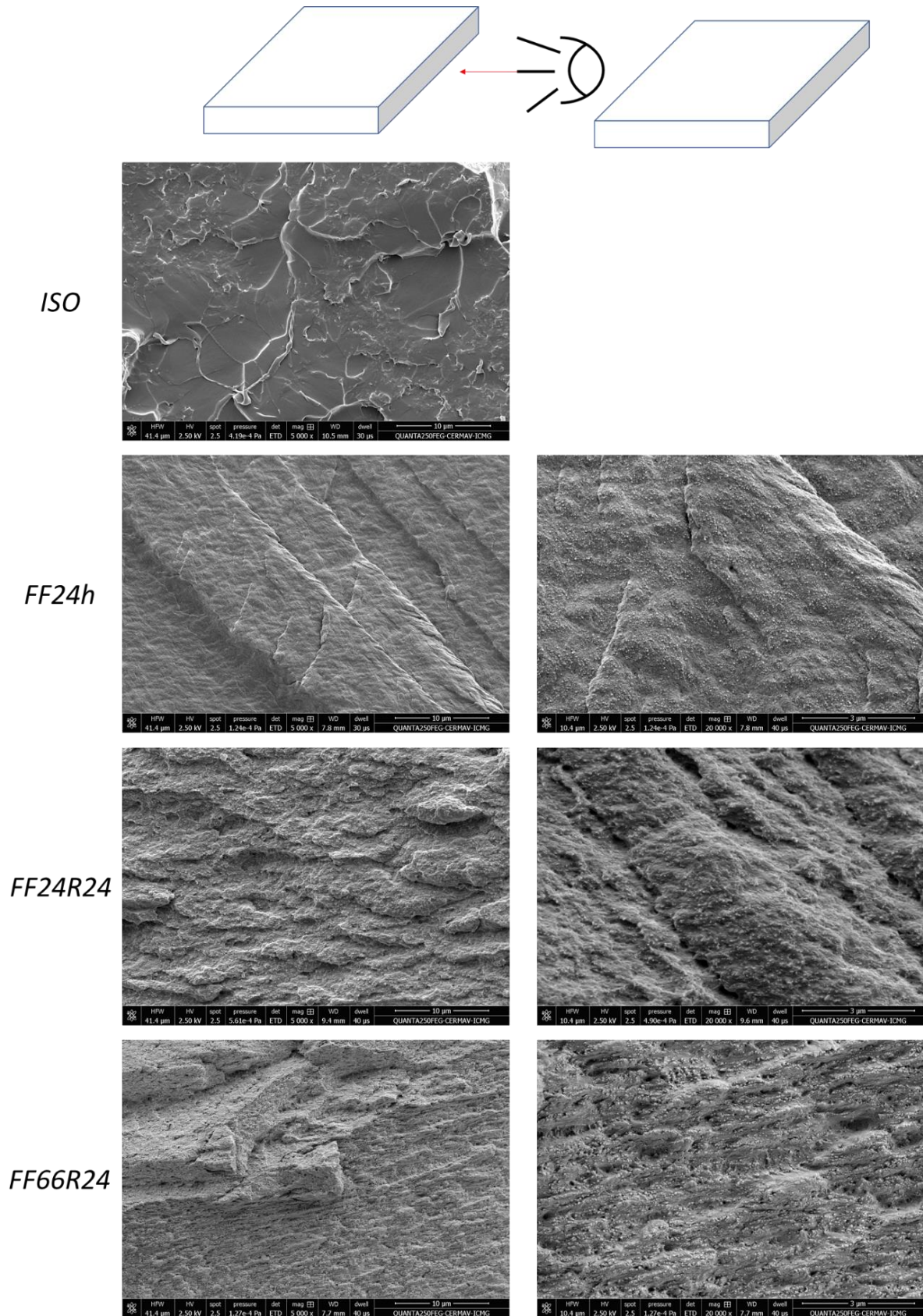


Figure 6.20 : Illustration de l'observation MEB. Images MEB des différents nanocomposites 1 mm. Barres d'échelles de 10 µm à gauche et 3 µm à droite.

3.2.3 Caractérisation structurale par DRX

Des spectres de diffraction de rayons X (DRX) ont été réalisés sur les nanocomposites dans 3 directions différentes XY, XZ et YZ comme décrit sur la **Figure 6.21A**. Les données de DRX peuvent nous informer principalement sur la structure cristallographique des NCC et indirectement sur l'orientation des NCC dans les nanocomposites. Les spectres de DRX obtenus dans les 3 directions d'observation pour chacun des nanocomposites sont présentés sur la **Figure 6.21B**.

Pour le nanocomposite ISO, les spectres ne sont pas présentés car l'intensité transmise est très faible mettant en évidence une très faible quantité de NCC. A contrario, les spectres de DRX des autres nanocomposites sont très intenses. Dans chacun des cas, les spectres XY sont circulaires ce qui montre la présence d'une structure isotrope dans cette direction d'observation. A l'inverse les spectres XZ et YZ sont dans chaque cas très anisotropes, orientés verticalement ce qui s'apparente à l'orientation horizontale de l'axe directeur des NCC, c'est-à-dire parallèle à la membrane. Ils confirment donc que dans cette nouvelle cellule, les NCC s'orientent aussi à la surface de la membrane sous l'effet des forces de pression.

L'isotropie des spectres en XY et l'anisotropie des spectres XZ et YZ peuvent appuyer l'hypothèse de la présence de structures cholestériques dans les nanocomposites 1 mm, comme observé dans les images MEB dans le cas du FF66R24. En effet, si les structures cholestériques ont leur axe hélicoïdal orienté dans le sens de la filtration (axe z), alors en regardant dans le plan XY les NCC tournent autour de l'axe ce qui engendre une structure et un spectre isotrope (**Figure 6.21C**). A l'inverse dans les plans XZ et YZ, les NCC seront toujours observés de côtés malgré leur rotation autour de l'axe hélicoïdal, induisant ainsi des spectres anisotropes (**Figure 6.21C**). Ces résultats pour le FF24 et FF24R24 pourrait appuyer l'hypothèse de la présence de structures cholestériques qui n'auraient pas été visible en MEB dues à la coupe des nanocomposites qui n'aurait pas permis leurs observations. Cela reste encore à confirmer pour ces deux types de nanocomposites. Les petites différences entre les spectres XZ et YZ pour chaque nanocomposites peut venir de l'épaisseur du matériau qui n'était pas la même entre les 2 directions. Également, cela peut venir d'une légère courbure des nanocomposites induite par le séchage. C'est sûrement ce qui a aussi coupé/décalé le spectre en XY du FF66R24 (**Figure 6.21B**).

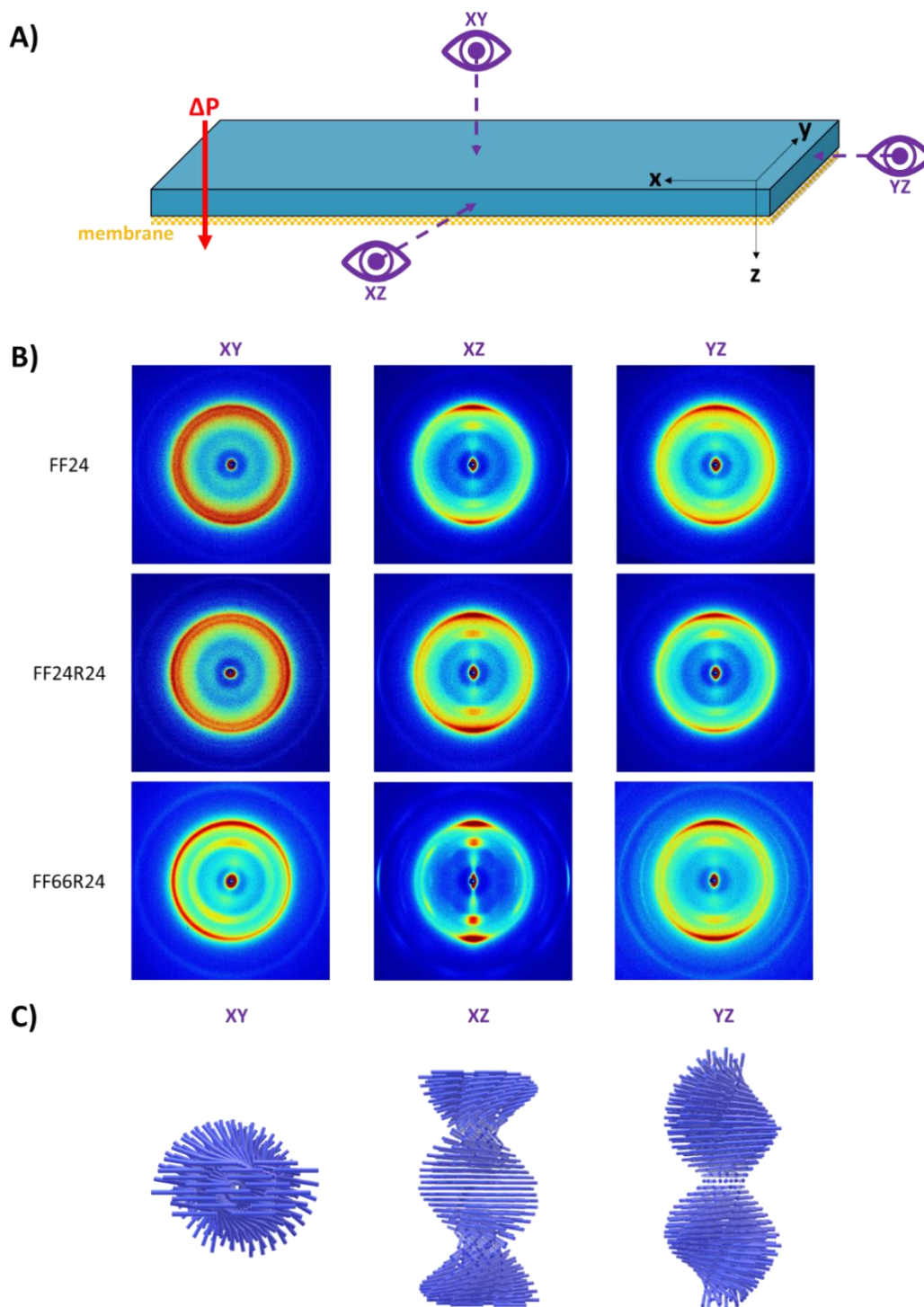


Figure 6.21 : A) Illustration de l'orientation d'observation WAXS sur les nanocomposites 1mm. B) Spectres WAXS dans les différentes directions d'observations pour les différents nanocomposites. C) Illustration 3D de l'orientation d'une structure cholestérique déduit des spectres WAXS dans les différents plans.

3.2.4 Caractérisation structurale par SAXS

Des spectres SAXS ont été réalisés sur les différents nanocomposites 1 mm (**Figure 6.22A**). Les spectres SAXS ont été enregistrés en vue XZ d'après la **Figure 6.21A**. Ces

spectres ont été mesurés à une distance échantillon-détecteur de 10 m (correspondant à une gamme de vecteur d'onde compris entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $6 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$). Le faisceau de rayons X collimaté a $25 \mu\text{m}$ a été positionné au milieu de l'épaisseur de chaque nanocomposite soit à 0.5 mm environ de la surface de la membrane.

La **Figure 6.22A** montre une grande différence pour les nanocomposites filtrés et le nanocomposite ISO puisque les spectres SAXS des nanocomposites filtrés sont plus intenses et très anisotropes comparativement à celui du nanocomposite ISO. Cela montre bien l'augmentation de concentration et la structuration et l'orientation des NCC parallèlement à la membrane induite par la filtration, comme il a pu être montré sur les nanocomposites 8 mm.

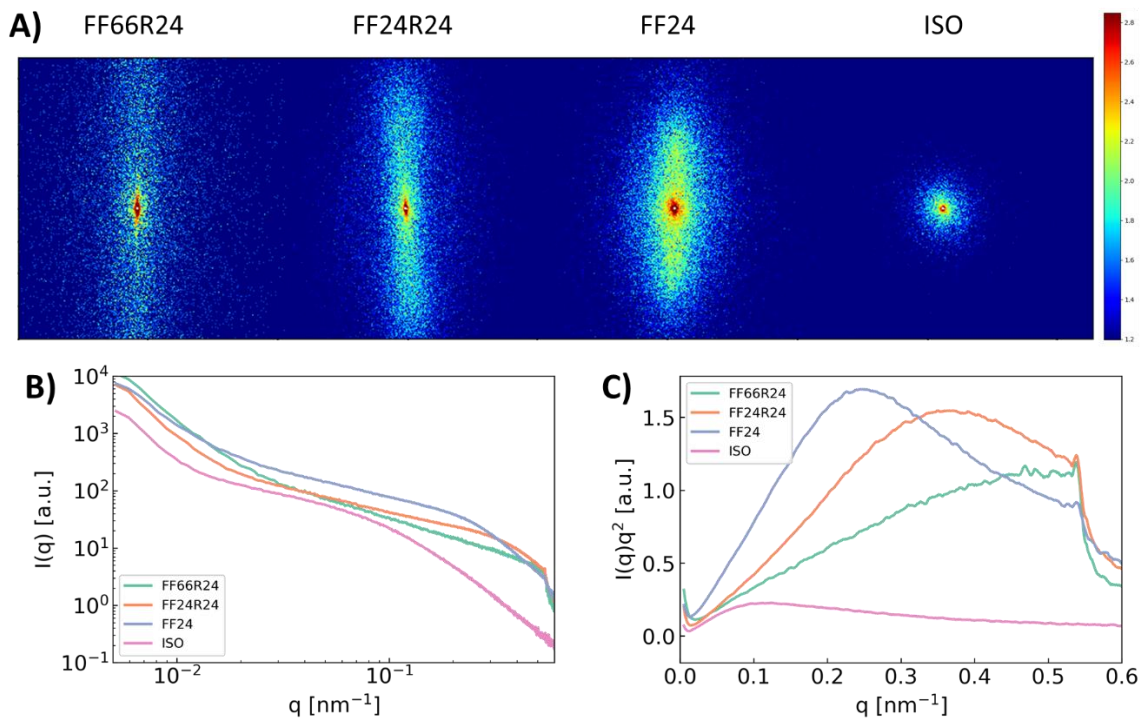


Figure 6.22 : A) SAXS pattern 2D et les courbes $I(q)$ (B) et Kratky plot (C) associé, pris au centre des nanocomposites FF66R24, FF24R24, FF24 et ISO en vu de coté

Sur les spectres 2D, le maximum de l'intensité diffusée dans la direction verticale (soit perpendiculairement à la surface de la membrane) s'écarte vers les grands vecteurs d'onde (loin du beam-stop) lorsque le temps de filtration augmente (**Figure 6.22A**). Cela s'explique par l'augmentation en concentration en NCC avec le temps de filtration. A noter, que l'intensité diffusée du nanocomposite FF66R24 est un peu plus faible par rapport aux autres nanocomposites due au filtre d'atténuation utilisé lors de l'expérience qui était différent.

Le pic d'intensité correspondant à la distance interparticulaire entre les NCC n'est pas clairement visible sur les spectres (**Figure 6.22A**). Néanmoins, lors de l'intégration des spectres 2D, des pics d'intensité sont mesurables lorsque les spectres sont tracés en Kratky-plot (**Figure 6.22C**). Ainsi, sur la **Figure 6.22C** il est possible de mesurer les distances interparticulaires au milieu des nanocomposites avec respectivement 25 nm pour le FF24 et 17 nm pour le FF24R24. Le pic d'intensité du FF66R24 est quant à lui coupé et donc non mesurable. Pour le mesurer il faudrait se placer à une distance plus proche du détecteur pour obtenir des valeurs de q plus grandes. Comme cela est mis en évidence, la distance interparticulaire dans le milieu du nanocomposite relaxé est plus petite que celle du nanocomposite non relaxé, ce qui correspond bien à ce qui est attendu. En effet, lors de la relaxation les couches les plus concentrées proches de la membrane diffusent vers le milieu de l'échantillon (à l'endroit où est faite la mesure de SAXS), ce qui correspond bien à une augmentation de la concentration au milieu de l'épaisseur du nanocomposite et donc une diminution de la distance interparticulaire entre les NCC.

Un scan a été réalisé dans l'épaisseur de chacun des nanocomposites. Les données utilisables, caractérisées par la présence de pics d'intensité, proviennent spécifiquement du nanocomposite FF24. Les spectres 2D correspondants sont présentés sur la **Figure 6.23A**, tandis que les courbes $I(q)$ et les graphiques Kratky-plot associés sont respectivement présentés sur les **Figure 6.23B et C**. En prenant les vecteurs d'ondes correspondant aux pics d'intensité sur la **Figure 6.23C**, les distances interparticulaires correspondantes ont été récupérées. Ces dernières valeurs sont tracées sur la **Figure 6.23D**.

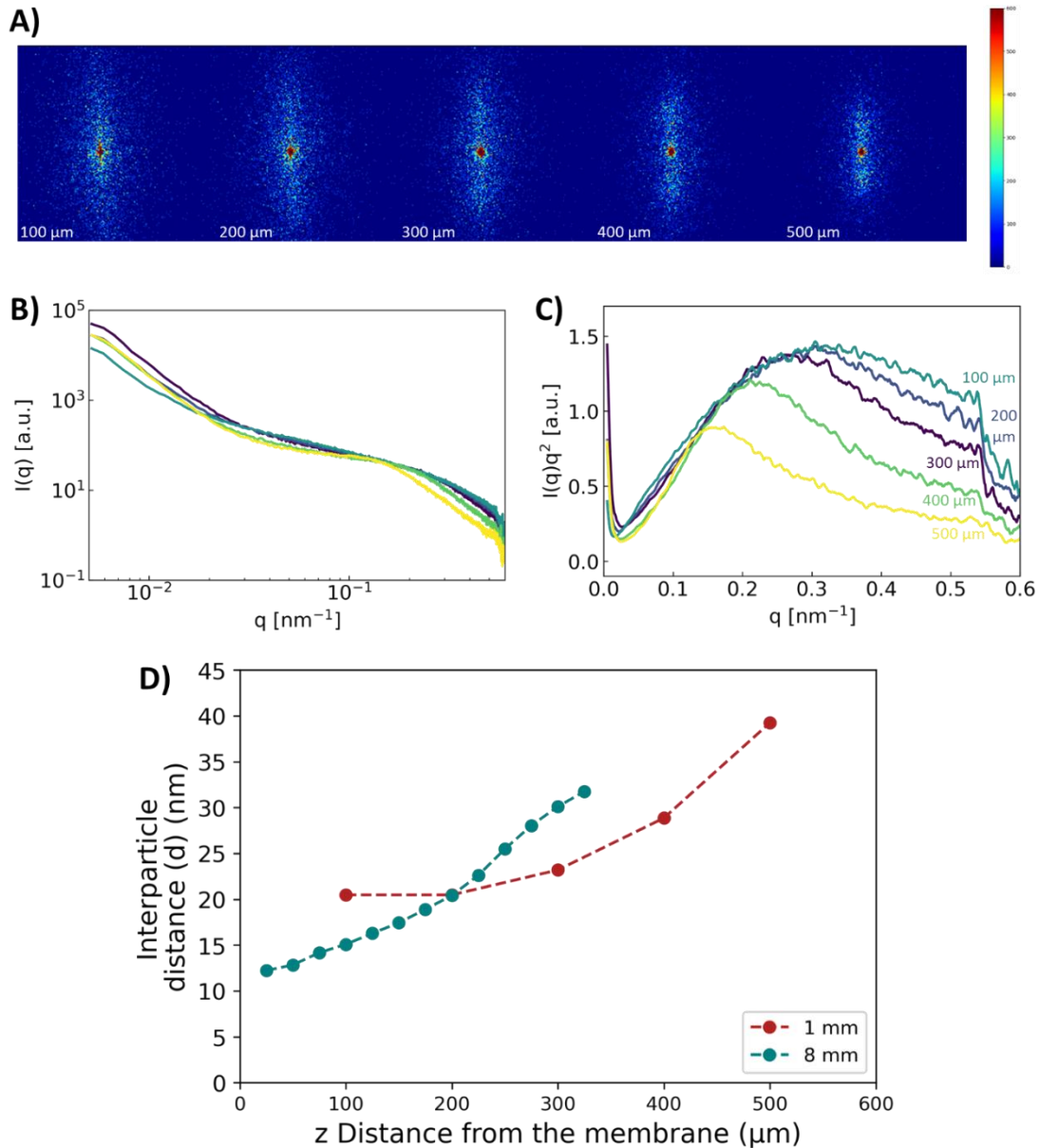


Figure 6.23 : (A) SAXS pattern 2D et les courbes $I(q)$ (B) et Kratky plot (C) associé du scan effectué tous les 100 μm à l'intérieur du nanocomposite FF24. (D) Répartition de la distance interparticulaire des NCC dans les nanocomposites 1 mm et 8 mm filtré 24h.

La distance interparticulaire du nanocomposite 1 mm suit la tendance du nanocomposite 8 mm, avec une augmentation de la distance interparticulaire en s'éloignant de la surface de la membrane. Les valeurs de distance interparticulaire sont du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment pour les échantillons 8 mm avec des valeurs variant d'une vingtaine de nm à environ 40 nm. Elles mettent en évidence la présence d'un gradient de concentration induit par la filtration. Bien que les valeurs soient assez proches et que la tendance soit similaire entre les nanocomposites de 1 mm et 8 mm, les courbes ne se superposent pas parfaitement. Cette disparité peut

résulter de la difficulté à déterminer la distance à la membrane, en raison du manque de planéité du nanocomposite 1 mm, ainsi que du caractère moins précis de la méthode de scan manuel utilisée dans ce cas-ci. De plus, malgré le changement de géométrie de la cellule, les résultats confirment les phénomènes précédemment observés dans la cellule de filtration 8 mm.

Pour conclure, la structure des nanocomposites 1 mm, est proche de celles des nanocomposites 8 mm avec la présence d'une structure très organisée de NCC orientés parallèlement à la membrane comme observé par SAXS et DRX. De plus, la présence d'un gradient de distance interparticulaire proche des valeurs des nanocomposites 8 mm a pu être observé par SAXS sur l'échantillon FF24. Enfin, la présence de structures cholestériques est seulement déduite des spectres DRX et des images MEB du nanocomposite FF66R24, mais il est difficile d'observer un gradient de pas dans ce cas-ci.

3.3 Propriétés mécaniques en traction

Plusieurs échantillons ont été fabriqués à l'aide de la cellule de filtration 1 mm. Des essais mécaniques en tractions ont été menés sur les différents nanocomposites obtenus afin de comprendre comment les conditions opératoires de filtration peuvent modifier leurs propriétés mécaniques finales. Un exemple d'une courbe de traction pour chacun des nanocomposites est présenté sur la **Figure 6.24**.

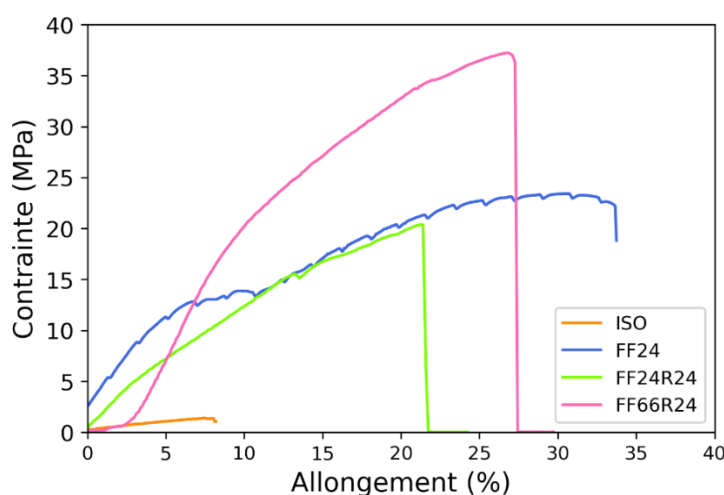


Figure 6.24 : Exemple de courbes de traction pour chacun des nanocomposites

Les caractéristiques mécaniques telles que le module d'Young (**Figure 6.25A**), la contrainte maximale (**Figure 6.25B**) et l'allongement à la rupture (**Figure 6.25C**) ont été déterminés et sont présentées dans le **Tableau 6.2**.

Tableau 6.2 : Résultats des essais de traction sur les différents nanocomposites

	Module de Young (MPa)	Contrainte Maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
ISO	6.76 ± 1.19	0.70 ± 0.25	10.35 ± 3.25
FF24	58.67 ± 11.81	5.92 ± 1.07	18.49 ± 10.45
FF24R24	87.67 ± 11.69	9.39 ± 2.65	19.13 ± 2.15
FF66R24	112.00 ± 4.60	15.32 ± 1.11	28.79 ± 5.81

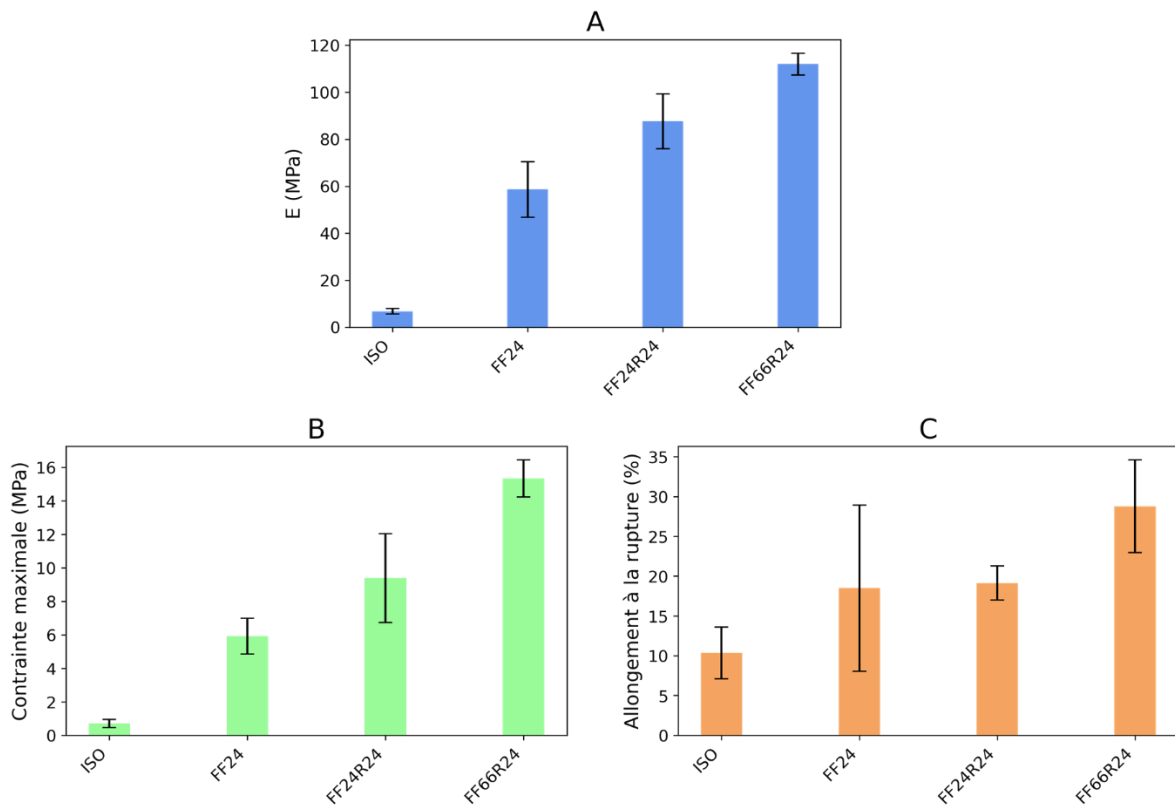


Figure 6.25 : (A) Module de Young, (B) Contrainte maximum et (C) allongement à la rupture des différents nanocomposites caractérisé en essais de traction.

D'après la Figure 6.25 et le Tableau 6.2, dans chacun des cas les nanocomposites filtrés ont des propriétés mécaniques très supérieures au nanocomposite ISO, notamment avec un facteur 16.5 entre le module d'Young du nanocomposite ISO et celui du nanocomposite FF66R24. Cette grande différence de propriétés mécaniques provient de plusieurs raisons. La première, est la concentration en NCC. En effet, lors de la filtration, la concentration en NCC augmente proche de la surface de la membrane et donc dans tout le volume du composite. Ainsi le nombre d'interactions avec le réseau de PEGDA est multiplié, ce qui contribue à l'augmentation de la rigidité du matériau. Une autre raison

est l'orientation induite par la filtration des nanoparticules qui ont leur axe directeur parallèle à la direction d'étirement. Cette orientation peut également augmenter les propriétés mécaniques en traction. Pour vérifier cela, il faudrait effectuer des essais de traction dans la direction perpendiculaire de l'orientation des nanoparticules, mais pour cela il faudrait des échantillons de plus grande dimension. A noter que la structuration des NCC sous forme de structure cholestérique peut améliorer les propriétés notamment en terme de dureté (Sachs, Fabritius, et Raabe 2006), cela serait intéressant de tester cette propriété pas la suite.

L'effet de la relaxation a également une grande influence sur les propriétés mécaniques finales des nanocomposites. Lors de la comparaison entre les nanocomposites FF24 et FF24R24 il y a des différences marquées en termes de module de Young et de contrainte maximum avec 59 MPa et 6 MPa respectivement pour l'échantillon FF24 contre 88 MPa et 9 MPa respectivement pour le nanocomposit FF24R24. Cette différence peut provenir d'une répartition homogène des NCC au sein du matériau. En effet, comme vu précédemment sur les résultats des nanocomposites 8 mm, l'échantillon FF24 forme une structure bicouche formé du dépôt concentré et d'une partie supérieure de PEGDA peu chargée en NCC (correspondant à la concentration initiale de la suspension c'est-à-dire 2 wt% en NCC). Par contre, l'échantillon relaxé a une structure plus homogène sur l'ensemble de l'épaisseur du nanocomposite, lui procurant une résistance mécanique à la traction plus importante. Ainsi, un matériau présentant une structure hétérogène peut être constitué de potentiel défauts qui vont le fragiliser et le rendre moins résistant mécaniquement suivant une certaine direction de sollicitation mais peut présenter un renfort supplémentaire notamment en surface.

Le temps de filtration a également un impact sur les propriétés mécaniques finales des nanocomposites, notamment en termes de module d'Young et de contrainte maximum pour les échantillons FF24R24 et FF66R24. Ces différences peuvent s'expliquer par l'augmentation de la concentration en NCC avec le temps de filtration, induisant de meilleures propriétés mécaniques dues à la propriété de renfort mécanique des NCC.

Enfin, concernant l'allongement à la rupture, il y a peu de différence entre les nanocomposites filtrés. Cela peut signifier que cette propriété d'allongement provient principalement du polymère, le PEGDA, et que la structuration apportée par la filtration ne tend pas à promouvoir cette propriété mécanique.

Peu de nanocomposites à base de NCC ont été réalisés dans des conditions similaires. Cependant l'étude de Hou et al. se rapproche, avec la fabrication de fibres à structure anisotrope obtenue par extrusion combinée à de la photopolymérisation UV (Hou et al. 2017). Les auteurs ont utilisé un rapport 70/30 wt%/wt% PEGDA/NCC en faisant varier la concentration en NCC de 0 à 1.27 wt%. Ils observent une augmentation du module d'Young avec l'augmentation de la concentration en NCC jusqu'à 0.96 wt% (environ 8 MPa sans NCC à 11.5 MPa à 0.96 wt%) puis une diminution pour l'échantillon à 1.27 wt% (10.5 MPa) dû d'après eux au point de contrainte-défaut formé par une quantité excessive de NCC dans la matrice de la fibre, ce qui est normalement observé dans les fibres nanocomposites. Dans leur cas, ils restent à des concentrations faibles en NCC ce qui est plutôt comparable au nanocomposites ISO dans notre cas. Les modules de Young sont donc plutôt comparables et du même ordre de grandeur avec un module de Young de 10 MPa dans leur cas contre 6.75 MPa dans le cas du nanocomposite ISO. La légère différence peut provenir de l'orientation des NCC qui est imposée dans le cas de la publication alors que dans notre cas il n'y en a pas. Ce qui est remarquable en revanche ce sont les valeurs 100 fois supérieures des modules Young pour les nanocomposites structurés par ultrafiltration et réticulation UV développés dans ce travail. Ceci met en évidence le gain en propriété mécanique induit par la structuration et l'organisation des NCC obtenue par cette nouvelle méthode de mise en œuvre.

3.4 Essai exploratoire de l'évolution des propriétés mécaniques en traction sous SAXS *in situ*

Les propriétés mécaniques en traction ont également été réalisées sous SAXS *in situ*. L'objectif est de relier l'évolution de la structure du nanocomposite avec une déformation imposée du matériau. Les mesures ont été réalisées sur la machine de traction conçue, développée au LRP et présentée dans le chapitre 2 matériels et méthodes. Lors de la mesure SAXS sous traction l'échantillon est placé de manière à ce que le faisceau de rayons X soit perpendiculaire à la surface de la membrane, afin d'avoir une plus grande surface de mesure (**Figure 6.26**). La mesure dans la direction XZ sous traction a été très difficile du fait de la mauvaise planéité des échantillons, c'est pourquoi cet axe de mesure n'a pas été exploré en détails jusqu'alors.

La vitesse de traction a été choisie à 100 $\mu\text{m/s}$ afin d'avoir le temps d'effectuer plusieurs spectres de SAXS durant l'essai de traction à chaque pas de déformation imposée. Dans ces mesures la prouesse technique est d'avoir réussi à relier la force de traction directement sur chaque spectre SAXS, et ainsi pouvoir savoir précisément où se situe le spectre obtenu sur la courbe de traction. Il est alors possible de comprendre comment l'évolution de la structure à l'échelle nanométrique modifie le comportement mécanique à l'échelle macroscopique du nanomatériau.

A l'aide de chaque spectre obtenu pour chaque déformation, il est possible de calculer la valeur d'anisotropie (PCA) en parallèle de la déformation induite par la traction. Dans ce premier essai exploratoire une mesure de traction sous SAXS *in situ* d'un échantillon FF24R24 est présentée sur la **Figure 6.26**.

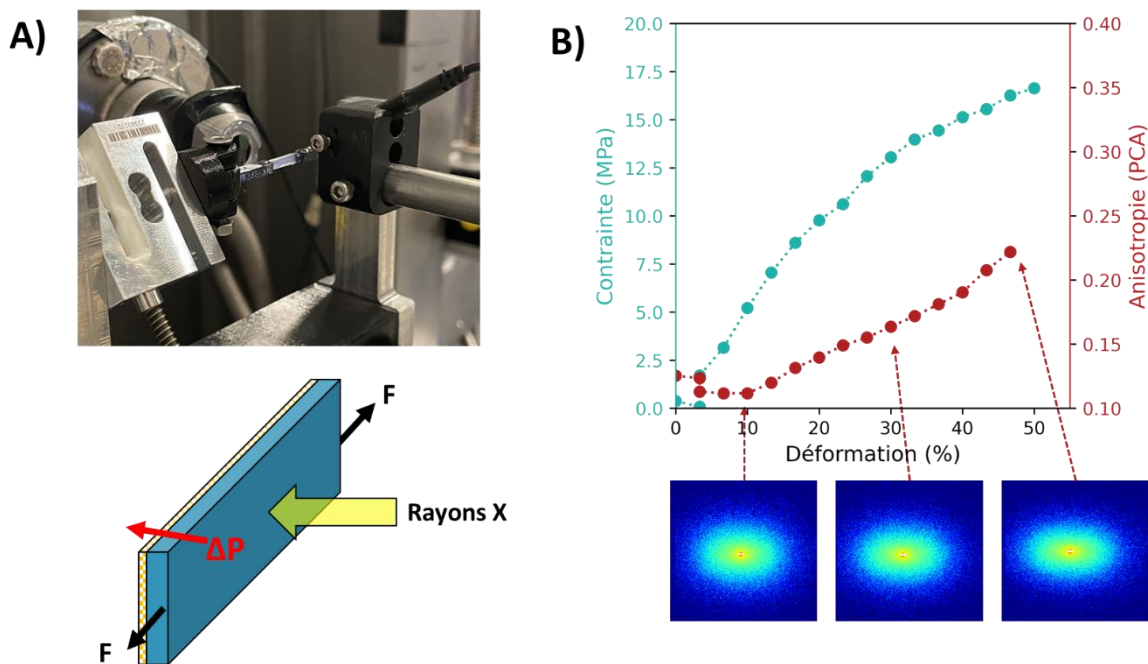


Figure 6.26 : A) Image et schéma de la mesure de traction combinée aux mesures SAXS B) Courbe de la contrainte et du degré d'anisotropie PCA en fonction de l'allongement du nanocomposite FF24R24, avec les spectres SAXS 2D correspondant à 3 valeurs de déformations (10, 20 et 50 %) lors de la mesure de traction.

Sur la **Figure 6.26B** les spectres présentent une anisotropie croissante avec une orientation horizontale du spectre au cours de l'étirement (horizontale dû à l'observation dans le plan XY **Figure 6.21A** et **Figure 6.26A**). Cela est mis en évidence par la valeur du degré d'anisotropie PCA qui augmente avec l'allongement passant d'une valeur de PCA initiale d'environ 0.12 à environ 0.22 au moment de la rupture (**Figure 6.26B**). Cela

semble montrer que lorsqu'une déformation est imposée sur le nanocomposite 1 mm, il y a une réorganisation et réorientation des NCC dans la direction du plan XY **Figure 6.21A et Figure 6.26A**. Les spectres SAXS s'orientant verticalement cela signifie que les NCC s'orientent avec leur axe directeur dans la direction d'étirement. Il est donc possible de mettre en relation l'évolution de l'organisation des NCC avec la modification des contraintes mécaniques imposés sur le matériau.

Cependant, ce résultat est un premier essai exploratoire qui demandera un approfondissement pour pouvoir conclure sur une évolution de la structure lors de l'étirement de l'échantillon.

3.5 Propriétés d'hygromorphismes : des mesures d'absorption d'eau aux matériaux actionneurs

3.5.1 Absorption d'eau

Des mesures d'absorption d'eau ont été menées sur différents échantillons pour étudier leur capacité à s'hydrater en présence d'un milieu humide. Des essais d'absorption d'eau sur des matériaux PEGDA/NCC photopolymérisés mais non filtrés ont été étudiées. La courbe correspondante est présentée sur la **Figure 6.27**.

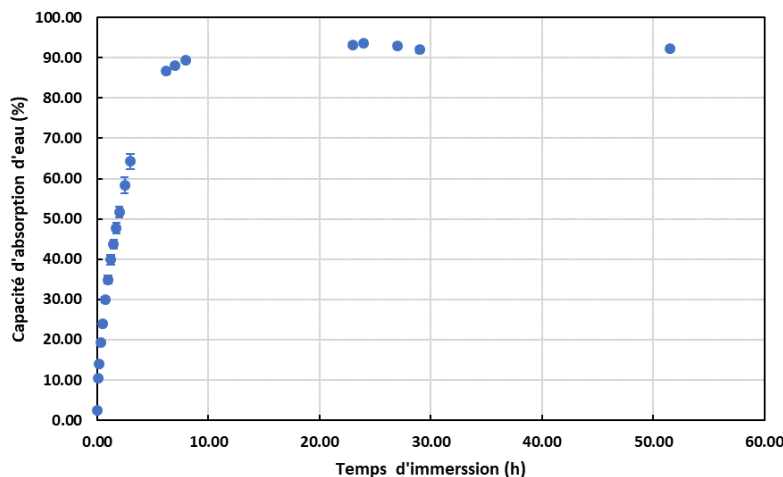


Figure 6.27 : Suivi de l'absorption d'eau de nanocomposite ISO au cours du temps d'immersion

Cette **Figure 6.27** montre que les nanocomposites ISO absorbent beaucoup d'eau lorsqu'ils sont immergés. En effet, en l'espace de quelques heures les matériaux absorbent environ 90% de leur masse initiale en eau. Cela montre donc que les mélanges PEGDA/NCC photopolymérisés sont très sensibles à l'humidité, ce qui peut être

intéressant pour des propriétés d'hygromorphisme dans le cas des matériaux actionneurs par exemple. Cette sensibilité à l'humidité provient dans un premier lieu de la nature des composés puisque les NCC sont sensibles à l'humidité. Également, le PEGDA dans notre cas contient plusieurs groupements éthylène glycol contenant de deux groupes hydroxyles ayant ainsi un fort pouvoir hydrophile, rendant par conséquent le PEGDA sensible à l'humidité (C. Nam et al. 2018). Le second paramètre pouvant influencer l'absorption d'eau de ces matériaux est la densité du réseau de polymère formés qui, lorsqu'il est plus ouvert permettra plus facilement d'absorber les molécules d'eau (Hagel, Haraszti, et Boehm 2013). La densité du réseau peut être contrôlée par notamment la concentration en polymère et photoinitiateur, ainsi que le temps de photopolymérisation (Z. F. Zhang et al. 2018; Niedźwiedź et al. 2023; Kim et al. 2022). Dans nos nanocomposites, la présence des NCC peut aussi jouer sur la densité du réseau de polymère.

3.5.2 Matériaux actionneurs

Les matériaux actionneurs sont des matériaux connus pour répondre à des stimuli extérieurs tel que les variations de température, de pression, de pH, d'humidité..., par un mouvement, une déformation ou une réponse spécifique. Il est possible de retrouver ces matériaux dans de nombreux domaines d'applications, comme par exemple la robotique (membres artificiels des robots, les pinces, les systèmes de propulsion...) (Hines et al. 2017; Bar-Cohen 2012), le médical (les pompes à insuline, les prothèses, les dispositifs de délivrance de médicaments contrôlés...) (Hoffman 2012; Lendlein et Langer 2002), l'optique (les lentilles adaptatives, les miroirs déformables...) (Tyson et Frazier 2022), les transports (les ailes d'avion à géométrie variable, les dispositifs de contrôle de vibration...) (Boller 2001; Buehler, Gilfrich, et Wiley 1963) et l'électronique (les commutateurs, les capteurs, les actionneurs de lentilles pour les caméras...) (Judy 2001; Pelrine et al. 2000). Ainsi, les actionneurs à changement de forme (réversible) sous humidité sont appelés matériaux hygromorphes. Contrairement aux matériaux hygroscopiques qui absorbe seulement l'humidité, les matériaux hygromorphes subissent des déformations ou mouvements avec les variations d'humidité. Ces changements de forme proviennent généralement de la présence d'une structure bicouche des matériaux. Un exemple très connu est celui de la pomme de pin, où les écailles s'ouvrent et se ferment avec l'humidité pour disperser les graines (Correa et al.

2020; Le Duigou, Beaugrand, et Castro 2017). Les écailles de la pomme de pin sont composées d'un matériau bicouche, avec une couche passive très rigide à base de fibres sclérenchymes, collée à une couche active composée de fibres sclérides qui est souple et avec une très grande hygroexpansion. La différence de propriétés mécaniques et d'hygroexpansion entre ces deux couches, ainsi que leur bonne adhérence, provoquent en réponse aux variations d'humidité, des contraintes et déformations internes, ce qui entraîne la courbure du matériau.

Le nanocomposite 1 mm FF24 peut s'apparenter à ce type de matériau (**Figure 6.28**), puisqu'il est composé de deux couches. Un gradient de concentration de NCC proche de la membrane, constitue la première couche de nanoparticules orientées parallèlement à la membrane. Lorsqu'on quitte ce dépôt, loin de la surface de la membrane, le volume est occupé par la suspension initiale avec une concentration 70 wt%/30 wt% en PEGDA/NCC non orientés ($C_{NCC} = 2 \text{ wt}\%$). Par conséquent la couche très concentrée en NCC proche de la surface de la membrane est beaucoup plus rigide que celle seulement composée de PEGDA et de NCC à la concentration initiale de filtration située au-dessus de dépôt. De plus, la partie riche en PEGDA du dessus va être plus sensible à l'humidité et avoir une plus grande hygroexpansion que la partie concentrée en NCC construite au voisinage de la membrane, notamment dû à son réseau de polymère plus ouvert. Le fait que le matériau soit fabriqué en une seule étape (originalité et nouveauté du procédé de fabrication par filtration), il n'y a pas de discontinuité de surface entre ces deux couches. Comme l'indique (Poppinga et al. 2018), le point critique de ces matériaux est le contrôle de la forte adhésion entre ces deux couches. Pour le nanocomposite FF24, la courbure après séchage est présentée dans la **Figure 6.17**.

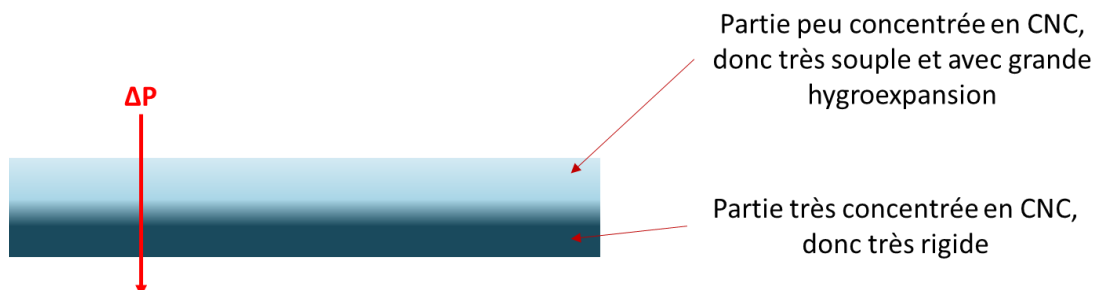


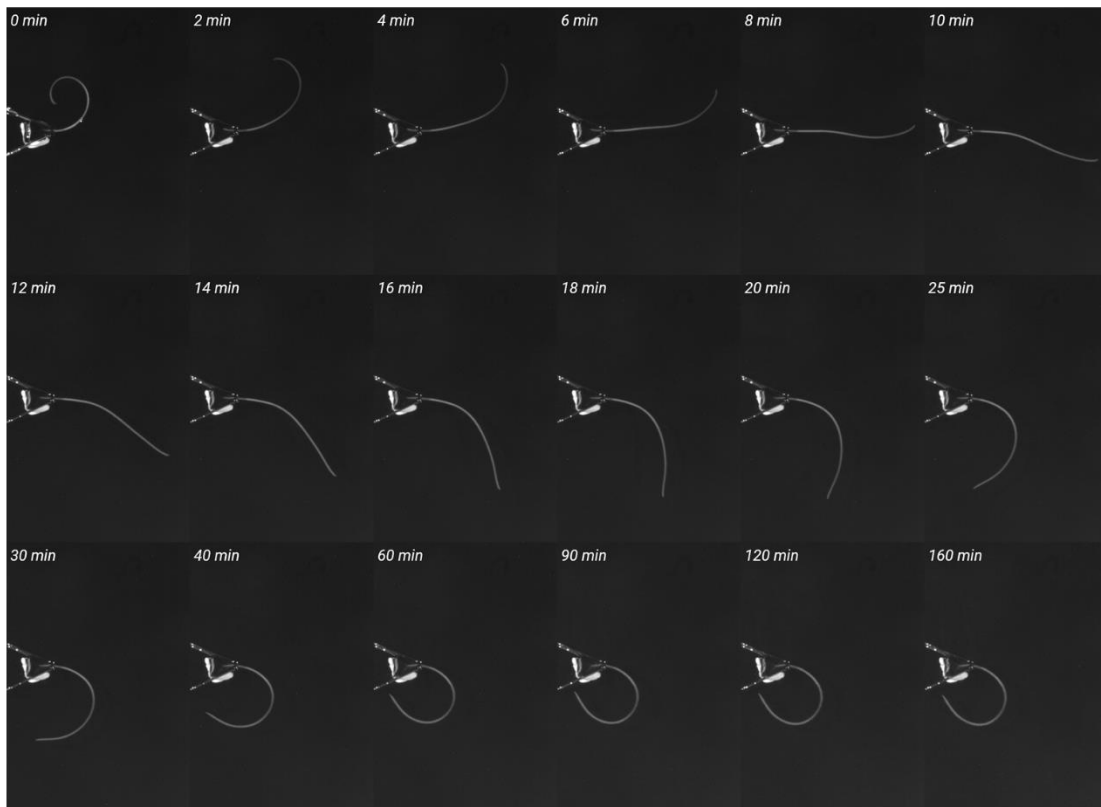
Figure 6.28 : Schéma de la structure bicouche du nanocomposite FF24 à partir d'une suspension initiale de PEGDA/NCC 70 wt%/30 wt% avec $C_{NCC} = 2 \text{ wt}\%$

3.5.3 Mesures d'hygromorphismes

Suite à ces observations de ces nouvelles propriétés des nanocomposites développés, des mesures d'hygromorphisme ont été menées sur cet échantillon. Pour évaluer les propriétés d'hygromorphisme du nanocomposite FF24 des images du nanocomposite pendant l'immersion (**Figure 6.29A**) et pendant le séchage (**Figure 6.29B**) ont été prises à des temps réguliers et sont présentées sur la **Figure 6.29**. Sur ces images, la position de la membrane lors de la mise en œuvre est toujours positionnée vers le bas des photographies, avec la couche concentrée en NCC en bas et riche en PEGDA en haut. A noter que l'échantillon n'est pas soumis à la gravité, ainsi la courbure provient donc seulement de l'expansion des couches.

Partant d'une situation où le nanocomposite est courbé à l'état sec, lorsque le nanocomposite est immergé dans l'eau, il va commencer à se décourber jusqu'à revenir à plat au bout de 8 min, puis il continue à se courber dans l'autre sens (**Figure 6.29A**). Cette courbure s'effectue assez rapidement en quelques minutes. Elle provient de l'hygroexpansion de la partie pauvre en NCC, où le PEGDA va se gonfler avec l'eau et va générer des contraintes internes bloquées par la couche inférieure, qui vont pousser le matériau à se courber dans l'autre sens. Ensuite, lors du séchage à l'air libre la partie supérieure du nanocomposite riche en PEGDA va se rétracter sous l'effet de sa perte en eau, induisant une courbure dans le sens inverse pour revenir à la courbure initiale (**Figure 6.29B**). A noter que la courbure du nanocomposite après le cycle de séchage semble être plus marquée que la courbure initiale. Cela peut probablement venir du fait qu'après la fabrication du nanocomposite, il a été séché entre deux plaques sous une masse (pendant un certain temps) pour le maintenir, donnée ce qui a limité sa courbure initiale.

A) Immersion



B) Séchage

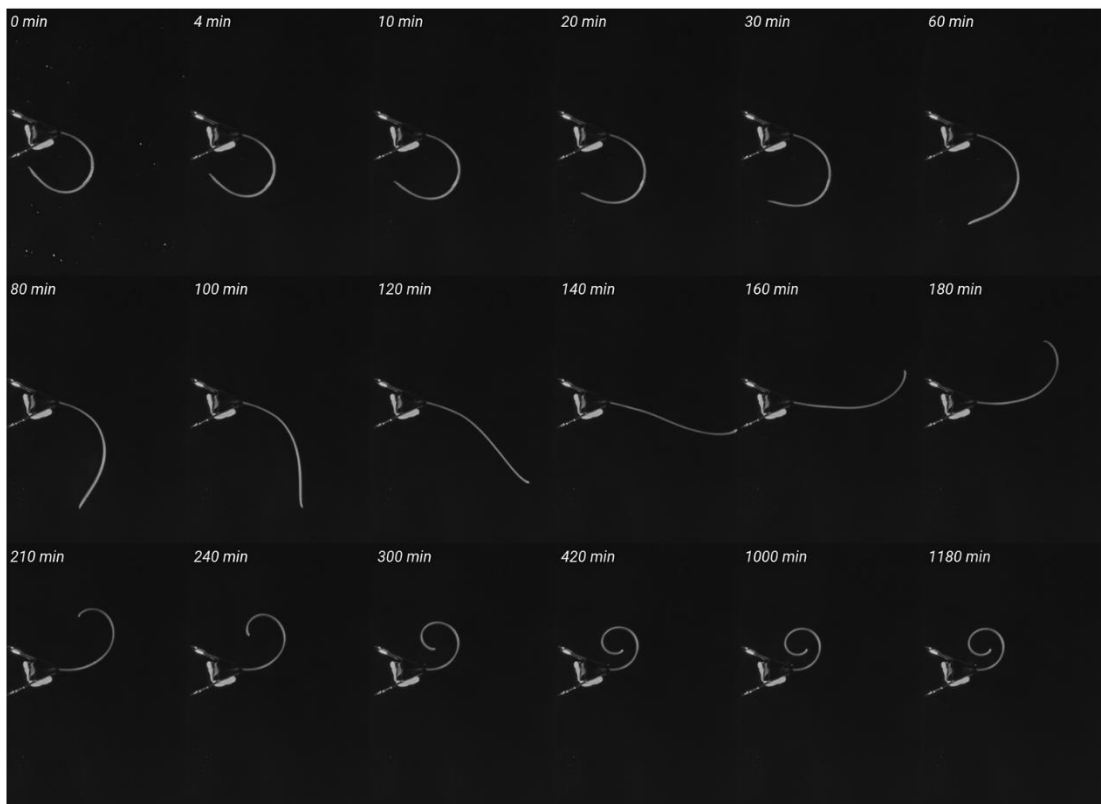


Figure 6.29 : Images du nanocomposites FF24 au cours du temps pendant A) l'immersion dans de l'eau et B) le séchage à l'air libre à température ambiante.

La courbure de ce nanocomposite a été évaluée en mesurant les coordonnées du matériau en X et Y sur chaque image. Les **Figure 6.30** montrent l'évolution des coordonnées du nanocomposite durant l'immersion et le séchage (**Figure 6.30**).

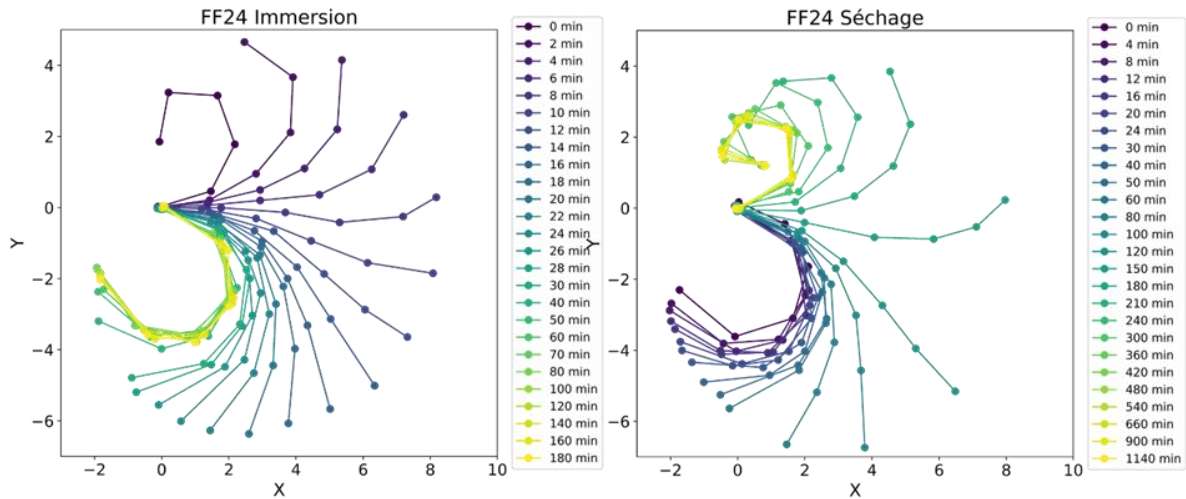


Figure 6.30 : Graphique des coordonnées X-Y de l'évolution au cours du temps de la flexion du nanocomposite FF24 lors de l'immersion dans l'eau et du séchage à l'air libre à température ambiante.

Afin de pouvoir exploiter ces résultats, une étude de la variation de la flexion au cours du temps est proposée par l'utilisation de l'analyse des images. La courbure étant un arc de cercle, sa mesure pour le nanocomposite se fait par le fit d'un cercle (**Figure 6.31B et C**), avec la détermination du rayon pour le calcul de la courbure (**Figure 6.31A**). Cette méthode a été utilisée dans plusieurs publications sur les matériaux hygromorphes. A. Le Duigou et al. ont travaillé sur des matériaux composites à base de fibre de lin et de polypropylène moulé par pressage à chaud (Le Duigou et al. 2019). Il y a également les travaux de M. Chemin sur des films de nanofibres de cellulose modifiées chimiquement avec une réponse de courbure suivant les variations de pH (Chemin et al. 2020).

Les valeurs de courbure κ sont donc déterminées par l'équation 6.1 suivante où R est le rayon du cercle représentant la courbure :

$$\text{Eq 6.1 : } \kappa = 1/R$$

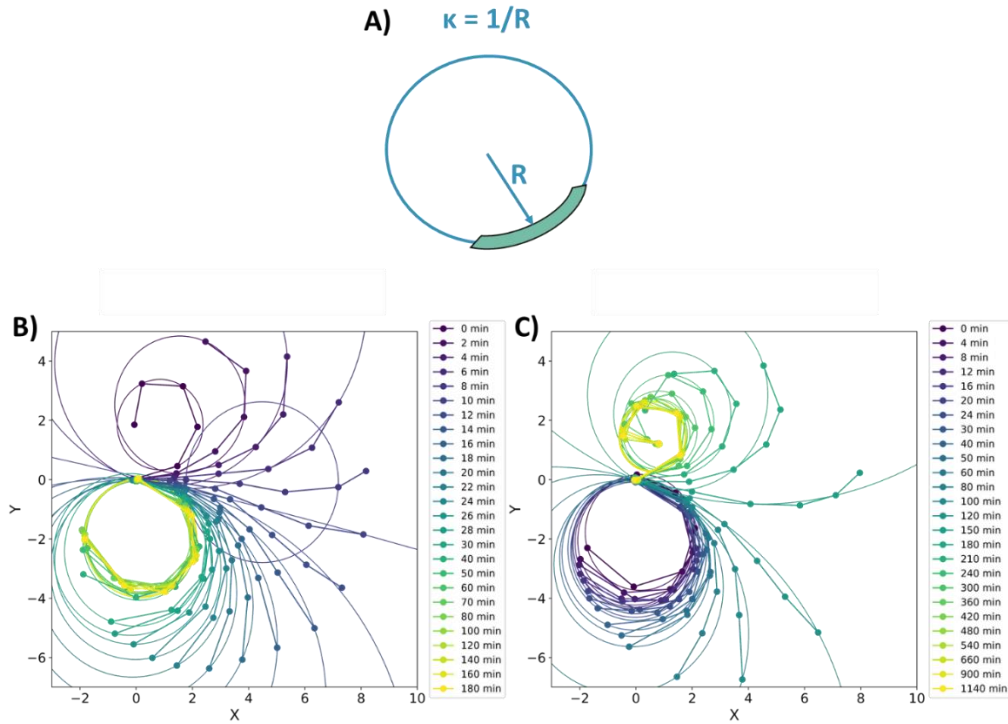


Figure 6.31 : A) Illustration de la technique du cercle utilisé pour le calcul de la courbure et graphique de l'analyse sur les courbes X-Y lors de A) l'immersion dans l'eau distillée B) le séchage à l'air libre à température ambiante.

La Figure 6.32A montre l'évolution de la courbure du nanocomposite FF24 en fonction du temps pendant l'immersion et le séchage.

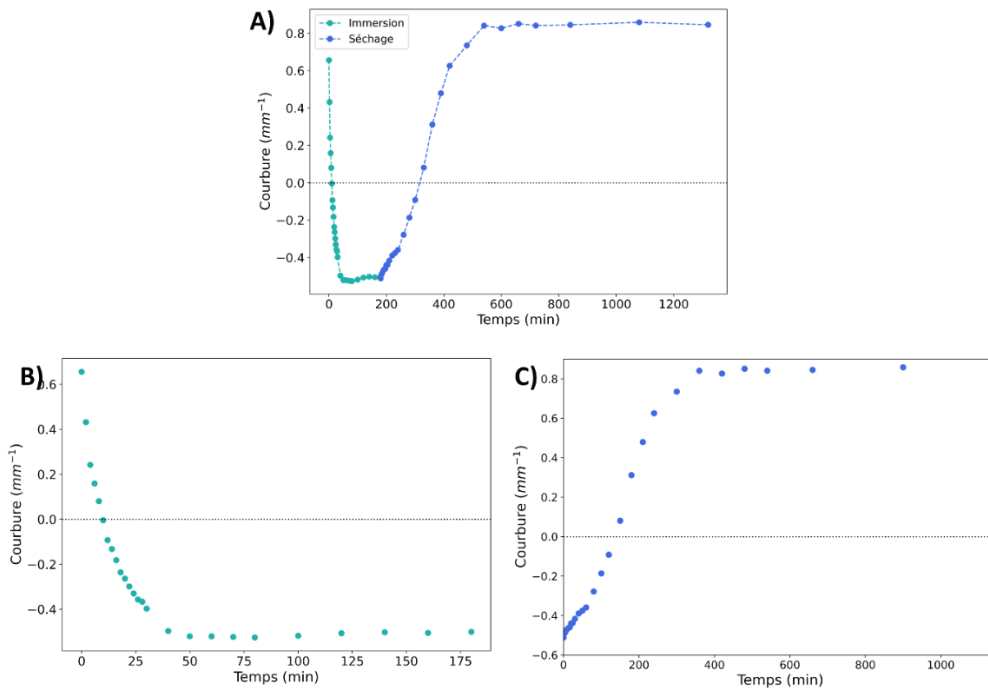


Figure 6.32 : Evolution de la courbure au cours du temps lors A) de l'immersion et du séchage, B) de l'immersion et C) du séchage.

Lors de l'immersion dans l'eau, la courbure diminue jusqu'à un plateau dans les valeurs négatives (**Figure 6.32B**) correspondant à la courbure dans le sens inverse de la courbure initiale. Alors que lors du séchage les valeurs de courbures augmentent continuellement jusqu'à atteindre un plateau (**Figure 6.32C**). A noter, que dans les deux cas les courbes passent par la position d'équilibre des deux couches correspondant à une courbure égale à 0. Ce point où le nanocomposite n'est plus courbé correspond à la libération des contraintes résiduelles et aux contraintes thermiques et hygroscopiques (Le Duigou et al. 2019).

La cinétique de courbure semble suivre la même forme que la courbe d'absorption d'eau (**Figure 6.27**), avec dans un premier temps une courbure rapide suivi d'un plateau dans lequel la courbure est maximale (**Figure 6.32B et C**). On retrouve dans la littérature ce phénomène qui est caractérisé comme le comportement typique d'un actionneur dans un environnement humide ou après séchage avec dans un premier temps une courbure très rapide suivi d'un plateau dans lequel la courbure maximale est atteinte (Le Duigou et al. 2019).

Cette cinétique (**Figure 6.32**) montre bien que la courbure est dirigée par le phénomène de transfert d'eau à l'intérieur des couches et notamment par la couche pauvre en NCC et riche en PEGDA. En effet, le transfert d'eau est beaucoup plus rapide dans cette partie du nanocomposite, dû au réseau très ouvert, contrairement au dépôt concentré qui est très dense. Ainsi, l'hygroexpansion de la partie riche en PEGDA est plus élevée et plus rapide ce qui crée une courbure assez rapide.

Lors du séchage (**Figure 6.32C**) la cinétique de courbure est plus lente, cela peut s'expliquer par le fait que le séchage n'est pas contrôlé, mais également par le phénomène de contrainte interne induit par les NCC. En effet, une étude récente a étudié les contraintes internes de séchage d'une suspension de NCC (Klockars et al. 2023). Ils ont pu montrer en faisant sécher une suspension de NCC à la surface d'un cantilever, une augmentation des contraintes résiduelles dû à l'augmentation croissante des forces capillaires. Le cantilever subit donc des contraintes de compression et de traction dans les parties supérieure et inférieure, respectivement. Un moment de flexion est ainsi généré et, en raison du rapport longueur/largeur élevé et de la faible épaisseur du substrat, le cantilever subit une flexion vers le haut, dans leur cas. Dans notre cas, le nanocomposite est positionné dans le sens inverse : la couche concentrée en NCC est en bas de notre nanocomposite, donc le séchage

de cette partie devrait engendrer une courbure vers le bas, inverse à ce que nous observons. Cela pourrait donc être une explication sur le ralentissement de la courbure du matériau lors de l'étape de séchage. Une autre explication du ralentissement de la courbure pourrait provenir du transfert d'eau à l'intérieur du matériau. L'eau doit diffuser très vite sous l'état liquide lors de l'immersion, alors que lors du séchage le transfert se fait par vapeur d'eau, ce qui doit prendre plus de temps.

Ainsi, lors de l'étape d'immersion (**Figure 6.32B**), c'est l'hygroexpansion très rapide de la partie pauvre en NCC contenant un réseau très ouvert, qui va générer la courbure. Alors que, dans le cas du séchage (**Figure 6.32C**) le transfert d'eau plus lent, ainsi que l'application des deux forces de courbures opposées provenant de la rétractation de la partie riche en PEGDA et celle des NCC, pourraient expliquer le ralentissement de la cinétique de courbure. A noter que les contraintes internes engendrées par le séchage des NCC ne sont pas suffisamment élevées pour empêcher la courbure.

Des mesures préliminaires ont été réalisés sur les autres conditions de filtrations, c'est-à-dire les nanocomposites FF24R24 et FF66R24 (**Figure 6.33**). Il est possible de remarquer sur la **Figure 6.33** que la courbure pour les échantillons relaxés est beaucoup moins prononcée que celle du nanocomposite non relaxé (FF24), dû notamment à la structure plus homogène des nanocomposites relaxés. A noter également, que plus le rapport temps de filtration sur temps de relaxation est élevé plus la courbure sera élevée, dû à une structure tendant vers une structure bicouche. Cela montre clairement que l'organisation structurale des nanocomposites permet de contrôler les phénomènes de transfert et donc de courbure.

Ce type de matériaux pourrait donc être intéressant comme capteur d'humidité, ou bien utilisé dans le domaine du génie civil avec de nouveaux types de bâtiments s'adaptant à la météo. L'équipe de A. Mendes, travaille sur ce sujet pour développer des bâtiments autorégulés à faible consommation d'énergie (Reichert, Menges, et Correa 2015; Poppinga et al. 2018).

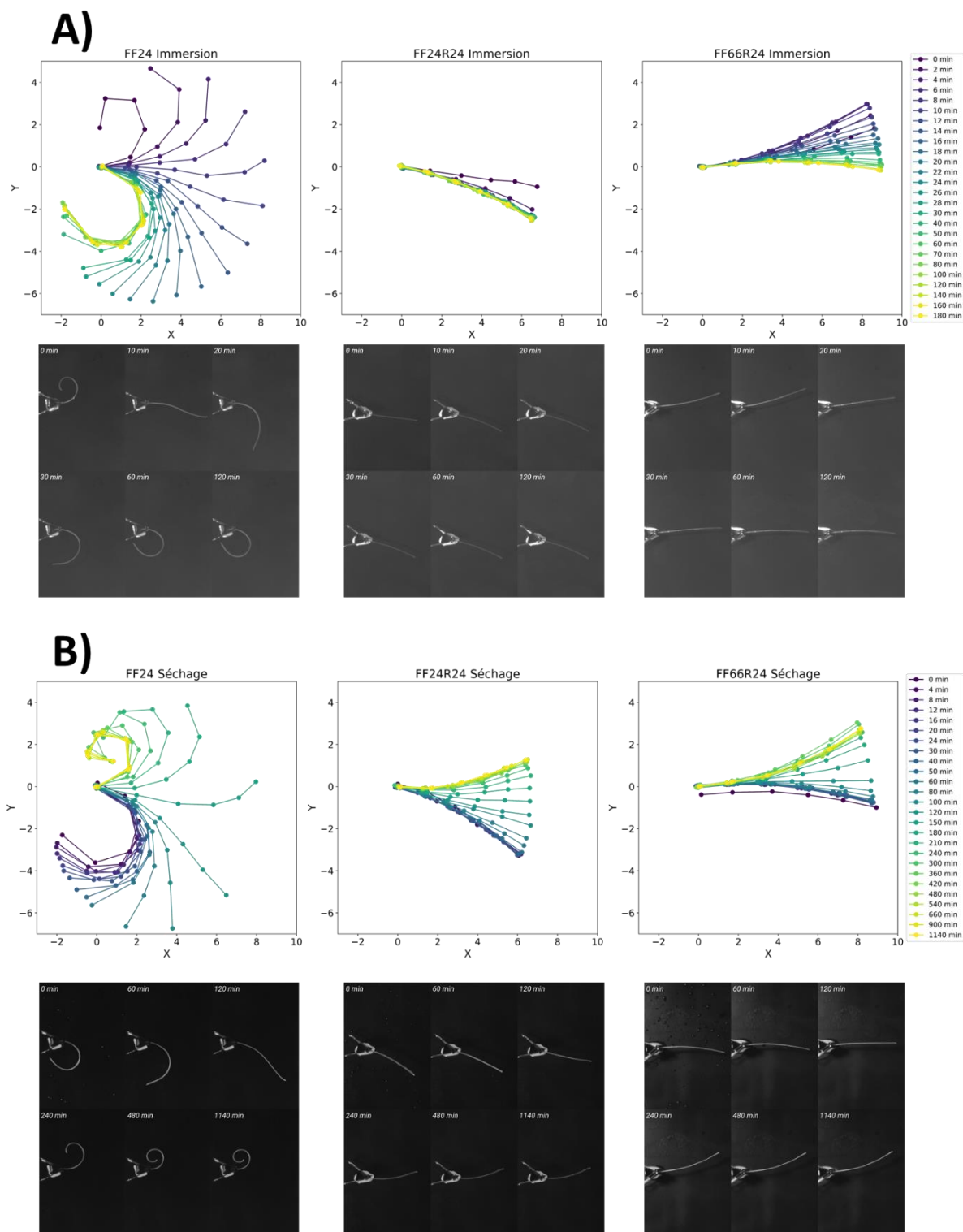


Figure 6.33 : Images et graphique des coordonnées X-Y de l'évolution au cours du temps de la flexion des nanocomposites FF24, FF24R24 et FF66R24, lors A) de l'immersion dans l'eau et B) du séchage à l'air libre à température ambiante.

4 Fabrication de nanocomposites orthotropes

Comme expliqué dans le **Chapitre 1.5.4**, il a récemment été montré par Pignon et al., que l’ultrafiltration de nanocristaux de cellulose en suspension dans l’eau combinée à des ondes ultrasonores de basse fréquence permettait d’obtenir une structure orthotrope (Pignon et al. 2024). Ils ont montré par des mesures SAXS *in situ*, des orientations et des organisations des NCC différentes dans trois couches successives dans le volume de la cellule de filtration. Cette organisation orthotrope est présentée sur la **Figure 6.34**. La couche la plus proche de la membrane montre que les NCC ont leur grand axe orienté parallèlement à la surface de la membrane sur environ 1 mm (Z1 sur la **Figure 6.34**). En s’écartant de la surface de la membrane, les NCC s’organisent de manière isotrope (Z2 sur la **Figure 6.34**). Ensuite en se rapprochant de la lame ultrasonore, les NCC ont leur grand axe orienté verticalement (perpendiculairement à la surface de la membrane) sur environ 3600 μm (Z3 sur la **Figure 6.34**). Enfin au plus près de la lame ultrasonore, les NCC sont organisés de manière isotrope (Z4 sur la **Figure 6.34**). Cette structure orthotrope typique est présente naturellement dans des coquillages de mer très rigides (Kamat et al. 2000) et également dans le cartilage articulaire humain (Brody 2015).

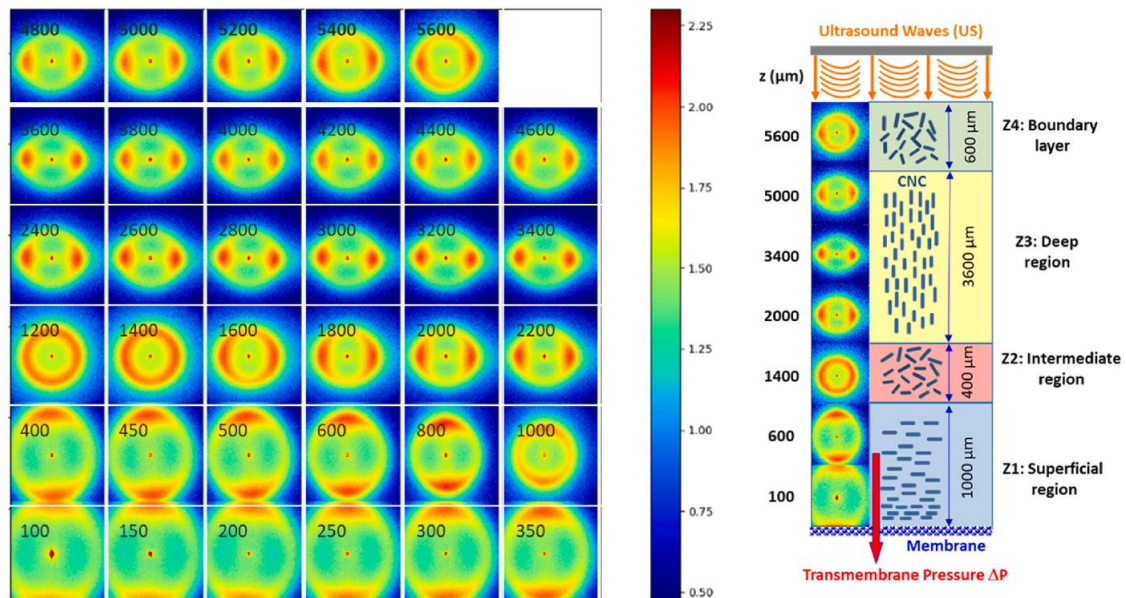


Figure 6.34 : À gauche : spectres SAXS 2D enregistrés en fonction de la distance z depuis la surface de la membrane au temps $t = 88$ min du traitement d’ultrafiltration sous ultrasons (FU-US) d’une suspension de NCC avec une concentration initiale $C = 10\%$ en poids et 0.01 mol.L^{-1} de NaCl. Les paramètres US étaient $f_{US} = 20 \text{ kHz}$, $a_{US} = 1.6 \mu\text{m}$ et $P \cong 300 \text{ kPa}$, et la pression transmembranaire était $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. La distance $z = 5600 \mu\text{m}$ correspond à la proximité de la surface de la lame des ultrasons. À droite : schéma des quatre régions concernant les caractéristiques des spectres de SAXS de bas en haut du

canal : les trois premières régions notées Z1, Z2 et Z3 sont les régions superficielle, intermédiaire et profonde, respectivement, et imitent l'organisation orthotrope typique du cartilage articulaire. Ces régions restent stables dans leur orientation au fil du temps. La région Z4 (couche limite) près de la surface de la lame des ultrasons présente une intensité d'orientation fluctuante sur une échelle de temps inférieure à 1 s. Issu de (Pignon et al. 2024).

Cependant, une des limitations rencontrées dans ces travaux est la perte de cette organisation lors de l'arrêt des ultrasons. Au vu des résultats précédents obtenus sur les nanocomposites 8 mm qui montrent très clairement le succès du figeage de la structure présente lors de la filtration par la photopolymérisation UV, un essai a été réalisé dans les mêmes conditions, mais en utilisant une suspension de PEGDA/NCC. Une suspension 65/35 wt%/wt% PEGDA/NCC à 5 wt% est introduite dans la cellule pour se rapprocher de la concentration initiale utilisée dans la publication (10 wt%). La suspension a été filtrée dans la même cellule de filtration que celle utilisée dans la publication (Pignon et al. 2024). Il a été utilisé 2.5 wt% de photoinitiateur afin d'être sûr de photopolymériser de côté à travers l'épaisseur de la paroi de la cellule de filtration (environ 1 cm de PMMA). L'irradiation UV se fait sur le côté de la cellule et non par-dessus à cause de la présence de la lame vibrante (**Figure 6.35C**). La filtration a duré 1h30 à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa avec une puissance ultrasonore de 100% à une fréquence de 20 kHz, puis la photopolymérisation a eu lieu en maintenant la pression transmembranaire et les ultrasons actifs (9 fois 30s ON / 30s OFF à 95% de la puissance maximum). Après arrêt de la pression et des ultrasons, le nanocomposite a été extrait de la cellule et séché à l'air libre avant d'être analysé par SAXS en réalisant un scan sur toute sa hauteur.

Les spectres de SAXS 2D sont présentés sur la **Figure 6.35A**. La distance à la membrane z est indiquée en μm sur chacun des spectres. On peut noter que l'intensité et l'orientation des spectres dépend fortement de la distance à la membrane. Quatre régions, nommées de Z1 à Z4, correspondant à 4 zones d'orientation différentes des NCC, ont pu être identifiées (**Figure 6.35B**) dans le nanocomposite photopolymérisé. Ces 4 zones correspondent aux zones observées sous filtration et sous ultrasons, montrées dans l'article de (Pignon et al. 2024).

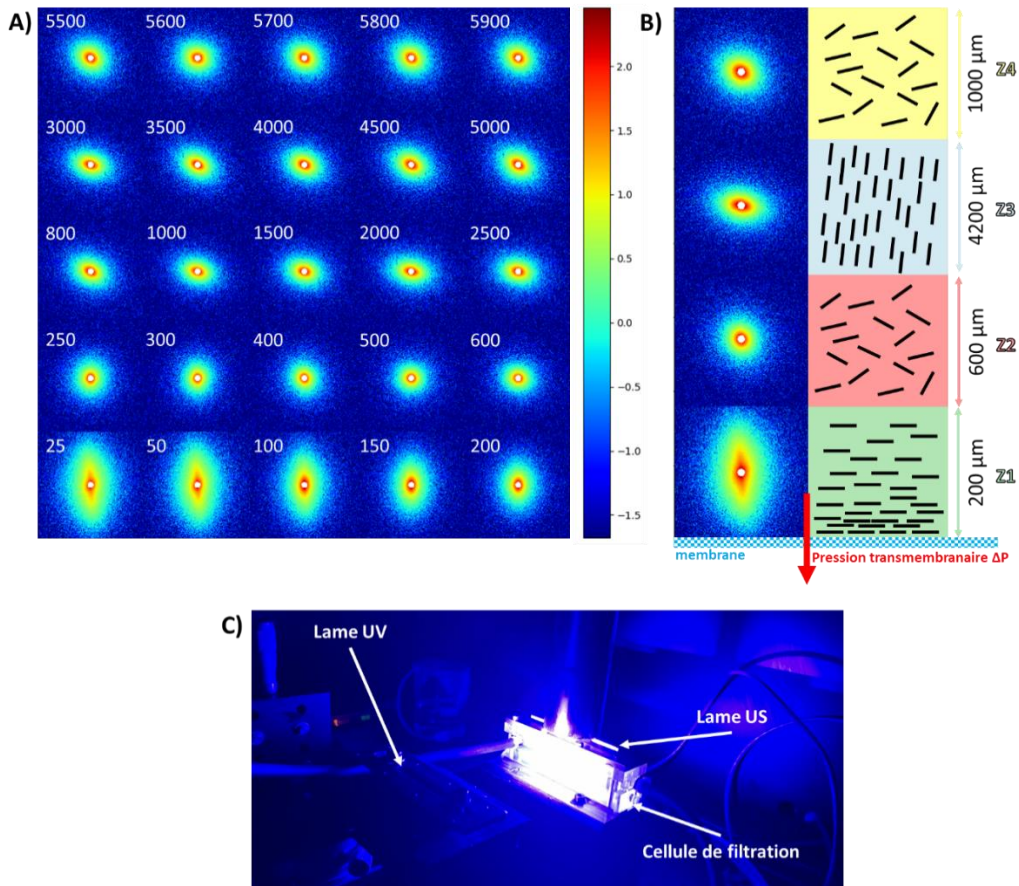


Figure 6.35 : (A) spectres de SAXS 2D enregistrés en fonction de la distance z (μm) depuis la surface de la membrane du nanocomposite 65/35 wt% PEGDA/NCC à 5 wt% obtenue par filtration pendant 1h30 à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa et $P_{US} = 100$ % et $f_{US} = 20$ kHz. (B) Schéma des quatre régions (Z1, Z2, Z3 et Z4) définie à partir des caractéristiques des spectres de SAXS de bas en haut du canal. (C) Photo du montage expérimental lors de la photopolymérisation UV.

Dans la région Z1, allant de la surface de la membrane à environ 200 μm , les spectres 2D sont anisotropes et allongés verticalement. Cela montre qu'une orientation régulière NCC avec leur grand axe parallèle à la surface de la membrane, est obtenue sous l'effet de la filtration comme observé précédemment. De plus, sur la **Figure 6.35A** de 25 à 200 μm , l'intensité diffusé diminue en s'éloignant de la surface de la membrane mettant en évidence la présence d'un gradient de concentration.

Dans la région Z2, s'étendant de 200 à 800 μm , les spectres 2D passent d'anisotrope dans le sens vertical ($z = 200$ μm) à totalement isotrope ($z = 500$ μm), puis légèrement anisotrope horizontalement ($z = 800$ μm). Cette région intermédiaire, comme expliqué par F. Pignon et al., correspond à une transition où les forces de pression transmembranaire et US s'équilibrent, ce qui donne lieu à une organisation isotrope des NCC (Pignon et al. 2024).

Dans la région Z3, allant de 1000 à 5000 μm , les spectres 2D sont de nouveau anisotropes avec une orientation quasiment horizontale, légèrement penché. Cela révèle d'une orientation quasi verticale du grand axe des NCC le long de la direction de propagation des ondes US. C'est-à-dire perpendiculairement à la surface de la membrane. Sous l'effet du champs ultrasonore, l'orientation des NCC est modifiée, entraînant un changement de structure.

Dans la dernière région Z4 allant de 5000 à 6000 μm le haut du nanocomposite semble redevenir isotrope, ce qui pourrait provenir d'une désorganisation dû à la proximité de la lame ultrasonore vibrante.

Pour décrire cette structure plus quantitativement l'analyse PCA et la détermination de la direction maximale d'intensité des spectres 2D ont été réalisées. Les résultats sont présentés sur les **Figure 6.36A et B**.

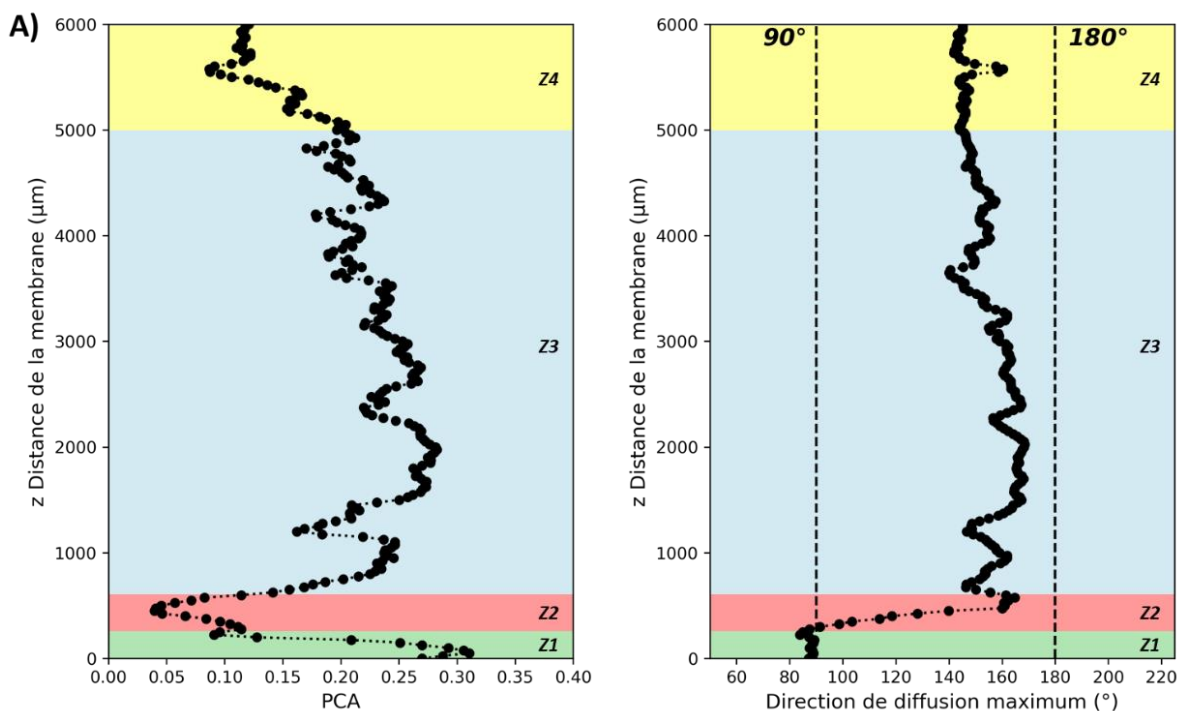


Figure 6.36 : A) Anisotropie PCA et B) direction de diffusion maximale en fonction de la distance z depuis la surface de la membrane pour le nanocomposite 65/35 wt% PEGDA/NCC à 5 wt% obtenue par filtration pendant 1h30 à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa et $P_{US} = 100$ % et $f_{US} = 20$ kHz, puis réticulé sous UV et séché à l'air libre.

Sur les **Figure 6.36A et B**, les 4 zones ont été matérialisées sur les courbes. Les résultats de PCA confirment les observations précédentes. Une première zone (Z1) est identifiée où l'anisotropie est élevée avec un PCA proche de 0.3 et avec une direction de

diffusion maximale de 90° sur toute la zone, confirmant une orientation horizontale du grand axe des NCC, parallèlement à la surface de la membrane. Un phénomène surprenant est visible dans cette zone sur la courbe de PCA. En effet, sur les nanocomposites précédent et la filtration dans l'eau de NCC, le degré d'anisotropie diminuait continuellement en s'éloignant de la surface de la membrane, ce qui est directement lié au phénomène de couche de polarisation, avec une augmentation continue de la concentration (ou diminution de la distance interparticulaire) liée à une augmentation continue de l'anisotropie. Cependant dans ce cas-ci, il y a une augmentation du degré d'anisotropie très proche de la surface de la membrane avant une diminution continue de l'anisotropie en s'éloignant de la surface de la membrane. Les auteurs de l'étude de Pignon et al., ont mis en évidence ce point de « bifurcation » de l'anisotropie (Pignon et al. 2024). Leur hypothèse est la présence de structure cholestérique au plus proche de la membrane induirait une diminution de l'anisotropie par rapport à une structure nématique. Cependant, cette hypothèse ne semble pas être valide dans notre cas puisqu'avec tous les exemples précédents montrant la présence de structures cholestériques dans la couche de polarisation, aucune courbe d'anisotropie PCA ne montrait cette bifurcation. Une autre hypothèse pourrait être la présence d'un rouleau induit par les ondes ultrasonores proche de la membrane prévue par la théorie « courant acoustique de Rayleigh » (Tang et Hu 2015), qui pourrait engendrer une agitation locale et donc une légère désorganisation de l'orientation des NCC.

Dans la zone intermédiaire, Z2, l'anisotropie reste faible jusqu'à atteindre un minimum à environ 0.04 à $z = 475 \mu\text{m}$. Conjointement, la direction de diffusion maximale passe de 90 à 160 degrés. Cette inversion d'orientation sur cette zone est également confirmée par la diminution de l'anisotropie de 200 à $475 \mu\text{m}$, suivie par une augmentation de l'anisotropie de 475 à $800 \mu\text{m}$.

Dans la zone 3, l'anisotropie PCA augmente depuis $800 \mu\text{m}$ jusqu'à atteindre son maximum de 0.28 à $Z = 2000 \mu\text{m}$, puis diminue légèrement jusqu'à $5000 \mu\text{m}$. L'anisotropie dans la région Z3 correspond aux spectres SAXS orientés dans la direction proche de l'horizontale, comme confirmé par la direction de diffusion maximale égale à environ 160 degrés. Une légère désorientation par rapport à une organisation purement verticale avec une direction de diffusion maximale à 180° est observée. Cependant ces résultats confirment l'orientation quasi horizontale du grand axe des NCC dans cette zone. Cette

différence d'angle d'orientation de 160° ici après réticulation au lieu de 180° comparativement au cas avant réticulation UV de l'article de (Pignon et al. 2024), peut s'expliquer par la durée nécessaire au temps de réticulation UV pour atteindre la fixation de la structure alors que celle-ci est continuellement sollicitée par les US et la pression transmembranaire. Un moyen d'améliorer ces orientations vers un état véritablement orthotrope, serait de jouer soit sur les conditions de concentration dans le rapport PEGDA/NCC (une modification de la viscosité du milieu peut permettre une relaxation moindre lors de l'étape de réticulation UV), soit dans les conditions d'irradiation UV, qui dans le cas présent doivent traverser une surface en PMMA ; l'utilisation d'une surface en quartz devrait permettre d'atteindre une fixation plus efficace et plus rapide.

Dans la dernière région, Z4, au plus proche de la lame ultra sonore, il y a une diminution du degré d'anisotropie passant d'environ 0.2 à 0.1. Cette diminution d'anisotropie serait due à l'agitation élevée induite par la vibration de lame ultrasonore.

Dans l'article de Pignon et al. de 2024, ils expliquent que l'orientation verticale des NCC de la zone 3, pourrait venir de la théorie de « courant acoustique de Rayleigh » (Wiklund, Green, et Ohlin 2012). Dans cette théorie, les ondes ultrasonores dans un milieu confiné induisent des rouleaux de convection. Tang et Hu ont réalisé des simulations par éléments finis du champ de cisaillement acoustique généré dans une chambre d'eau rectangulaire 2D par une source vibrante. Ils ont montré qu'il existait deux types de tourbillons associés à des couches limites interne localisées près de la surface vibrante et externe localisées dans le volume de la cavité (Tang et Hu 2015). Le premier type consiste en un tourbillon qui s'établit près de la partie vibrante dans la couche limite interne correspond à la dissipation visqueuse induite par la propagation de l'onde ultrasonore dans le milieu. Ce mouvement tourbillonnaire généré dans une couche limite visqueuse à la surface d'un objet placé dans un champ sonore, dont l'échelle est beaucoup plus petite que la longueur d'onde a été mise en évidence par Schlichting (Rozenberg 2013). Ce premier tourbillon génère un second tourbillon contra rotatif qui se met en place dans le volume de la cavité qui correspond au transfert de quantité de mouvement par absorption graduelle de l'onde acoustique dans la masse du fluide soumise à cette vibration ultrasonore et dont l'échelle est comparable à la longueur d'onde. Ce tourbillon correspond aux tourbillons de courant acoustique dits de Rayleigh. Au vu de la diminution de l'anisotropie de la zone 4 et à son confinement près de la lame vibrante, cette zone

appartient à la première catégorie de tourbillons et à l'inverse la forte anisotropie de la zone 3 provient quant à elle du second type de tourbillons de cisaillement de Rayleigh. Enfin, comme montré dans les précédents chapitres, la filtration induit une orientation horizontale des NCC expliquant la zone 1. La zone 2 quant à elle est une zone de transition où se rencontre les effets de la filtration et des rouleaux de courant acoustique de Rayleigh, formant une zone avec une organisation isotrope.

Ces résultats ont pu mettre en évidence le succès de la technique de photopolymérisation UV sur la fixation de la structure présente lors de l'application combinée de la filtration et d'ondes ultrasonores. Ces résultats sont prometteurs en vue de la fabrication de matériaux mimant la structure orthotrope du cartilage humain pour l'ingénierie tissulaire par exemple. Cependant il reste encore de l'optimisation à faire en termes de formulation pour obtenir une structure plus marquée et homogène.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré l'efficacité d'une nouvelle méthode de mise en œuvre pour développer des nanocomposites cellulositiques, par la combinaison de l'ultrafiltration frontale et de la réticulation UV, permettant d'atteindre une structure contrôlée en orientation et homogène sur des échelles de longueur allant du nanomètre à quelques micromètres. Nous avons montré à partir de données SAXS que des dépôts concentrés fortement orientés à l'échelle nanométrique pouvaient être obtenus avec des NCC orientés parallèlement à la surface de la membrane. Les images MEB ont révélé la présence d'une structure cholestérique dont l'axe hélicoïdal est orienté perpendiculairement à la surface de la membrane, ce qui confirme une organisation à l'échelle micrométrique. De plus, un gradient de hauteur continu a été mesuré, avec une valeur évoluant de 0.5 à 4.5 μm à une distance de 20 à 120 μm de la surface de la membrane, respectivement. À notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle structure organisée est obtenue, ce qui ouvre la voie à la fabrication de nanocomposites avec des organisations cholestériques et des pas continuellement variables, avec des applications potentielles en photonique.

En outre, nous avons prouvé que la structure finale des dépôts concentrés pouvait être facilement contrôlée en termes d'épaisseur, de distribution des NCC et de niveau d'orientation des NCC en ajustant les paramètres de filtration tels que la concentration initiale de la suspension, le temps de filtration ou le temps de relaxation et l'ajout d'ondes ultrasonores. Les différentes analyses ont montré que, selon les étapes de filtration et de relaxation appliquées, l'orientation et la structure des dépôts NCC concentrés ont été gelées avec succès après le durcissement aux UV. Nos résultats ont confirmé la stabilité colloïdale et l'organisation homogène des NCC dans la matrice polymère à ce ratio 70/30 wt%/wt%, induisant une structuration homogène à des concentrations élevées de NCC atteintes dans les dépôts.

Enfin, grâce à la conception d'une nouvelle cellule de filtration de plus grandes dimensions les propriétés mécaniques et d'hygromorphisme de ces nanocomposites ont pu être testées. Pour les propriétés mécaniques en traction, il a été montré une augmentation considérable des propriétés mécaniques avec l'utilisation de la filtration passant d'un module d'Young de 7 à 106 MPa pour respectivement le nanocomposite ISO et le nanocomposite FF66R24. Il a également été mis en évidence que l'augmentation du temps de filtration et l'utilisation de la relaxation améliorent les propriétés mécaniques. Pour finir il a été montré que le nanocomposite FF24 pouvait s'apparenter à un matériau hygromorphe dû à son changement de forme sous variation d'humidité. La courbure lors de l'immersion et du séchage du nanocomposite a pu être caractérisée par analyse d'image.



Conclusion générale
et perspectives



Conclusion générale

Dans cette étude, nous nous sommes attachés à développer des nanocomposites celluloseux, structurés par ultrafiltration frontale et figés par photopolymérisation UV. Pour obtenir ces nanocomposites structurés nous avons tout d'abord étudié la structuration multi-échelle des NCC dans l'eau durant le procédé de filtration. Puis une étude bibliographique combinée à des tests de compatibilité de polymères photopolymérisables avec les NCC et des essais de photopolymérisation UV ont permis de trouver un polymère pouvant répondre au cahier des charges du projet, le PEGDA. Ainsi, une étude multi-échelle plus poussée sur les interactions entre les NCC et ce polymère a été réalisée. Enfin, des mélanges PEGDA/NCC ont été filtrés et ont permis de développer un premier type de nanomatériaux permettant de caractériser la structure multi-échelle de ces nanocomposites. Ensuite, un scale-up a été réalisé avec la fabrication d'une cellule de filtration permettant d'obtenir des nanocomposites PEGDA/NCC de plus grandes dimensions, pour réaliser une étude des propriétés plus spécifique de ces nanocomposites.

La première étape a consisté à étudier les mécanismes de structuration des NCC dans l'eau durant l'ultrafiltration. Pour ce faire, une étude multi-échelle *in situ* a été effectuée par diffusion de rayons X et de lumière aux petits angles, respectivement SAXS et SALS, couvrant ainsi des échelles de longueur allant du nanomètre au micromètre. Tout d'abord, il a été mis en évidence sous pression, par SAXS, la présence d'une couche de polarisation de concentration de nanoparticules orientées avec le directeur des NCC parallèle à la membrane. Cette organisation a favorisé la formation de structures cholestériques avec l'axe des hélices orientés perpendiculairement à la surface de la membrane, comme il l'a été observé par SALS. De plus, dans la couche de polarisation, un gradient de concentration des NCC en fonction de la distance à la membrane a été établi, et a engendré un gradient de pas observable par SALS. Ensuite, l'étude de la relaxation a pu démontrer une diffusion globale des structures cholestériques de la couche concentrée vers les zones diluées loin de la surface de la membrane. Il en résulte une homogénéisation de la concentration tout en préservant une certaine orientation de ces structures cholestériques induites par la filtration. Enfin, la présence d'arc de Bouligand sur le dépôt

formé par la filtration et séché à l'air libre observé par MEB, prouve la préservation de structures cholestériques lors du séchage.

Comme il a été montré sur l'ultrafiltration de suspensions aqueuses de NCC, l'arrêt de la pression après la filtration engendre une homogénéisation de la concentration ainsi qu'une réduction de l'anisotropie. Par conséquent, il est nécessaire de figer l'organisation formée lorsqu'elle est sous filtration. Pour cela, une stratégie de photopolymérisation UV a été proposée. C'est pourquoi dans la deuxième partie, une recherche bibliographique a permis d'identifier 3 polymères pouvant répondre au cahier des charges défini pour le procédé de fabrication couplant filtration et polymérisation UV. Cependant, après l'étude de la stabilité des mélanges polymère/NCC et de la photopolymérisation UV, un seul polymère a rempli toutes les exigences, ce polymère étant le polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA).

La troisième partie, a permis d'étudier les interactions PEGDA/NCC, mettant en évidence par notamment ITC, DLC et potentiel Zêta, l'adsorption de PEGDA à la surface des NCC. L'influence de l'ajout du polymère sur le comportement cristal liquide des NCC a également été observé. Il a pu être montré deux phénomènes différents. Le premier, est la diminution de la force chirale par l'ajout de peu de PEGDA (< 4 wt%). Nous faisons l'hypothèse que ce phénomène provient d'une modification de la morphologie des NCC par l'adsorption du PEGDA à leur surface. Le second phénomène, est l'augmentation de la force chirale par l'ajout d'une plus grande quantité de PEGDA (> 4 wt%). Cette augmentation de la force chirale serait liée au phénomène de déplétion induit par la présence de chaînes de polymères appauvrissant le milieu en eau. Enfin, l'analyse a été élargie à une plus grande gamme de concentration en PEGDA et NCC permettant ainsi de déterminer le diagramme de phase de ces mélanges. Ces résultats ont montré les mêmes comportements que précédemment, avec un potentiel arrêt de la cinétique de structuration cholestérique pour des systèmes très concentrés en PEGDA.

La quatrième partie, qui constitue le principal objectif de ce travail, a été la filtration et la photopolymérisation UV d'une suspension PEGDA/NCC 70/30 wt% pour l'obtention de nanocomposites. Dans un premier temps, des nanocomposites de petites dimensions ont été fabriqués afin de caractériser l'influence des paramètres opératoires du procédé de fabrication sur la structure de ces nanomatériaux par des mesures SAXS et des analyses MEB. Grâce aux mesures SAXS, nous avons pu montrer la présence d'une couche de

polarisation avec les NCC orientés parallèlement à la surface de la membrane, ainsi qu'un gradient de distance interparticulaire analogue au gradient de concentration comme dans les filtrations effectuées sur les suspensions de NCC en phase aqueuse. Le procédé de fabrication a donc permis de figer la structure obtenue sous les conditions de filtration imposées. De plus, les analyses MEB ont mis en exergue l'obtention d'une organisation cholestérique composée d'un gradient de pas évoluant de 0.5 à 4.5 μm sur une distance de 20 à 120 μm par rapport à surface de la membrane. Ces résultats confirment de nouveau le succès de la photopolymérisation par l'ajout du PEGDA pour figer la structure présente lors de la filtration sans la désorganiser. Puis, nous avons prouvé que la structure finale des dépôts concentrés pouvait facilement être contrôlée en termes d'épaisseur, de distribution des NCC et de niveau d'orientation des NCC en ajustant les paramètres de filtration tels que la concentration initiale de la suspension, le temps de filtration ou le temps de relaxation. Dans un second temps, une cellule de filtration a été développée pour obtenir des nanocomposites de plus grandes dimensions pouvant être caractérisés en termes de propriétés mécaniques et d'hygromorphisme. Tout d'abord, il a été prouvé l'obtention d'une structuration similaire des nanocomposites à ceux de la cellule de filtration précédente. Par la suite, les nanocomposites obtenus avec différents paramètres de filtration ont été testés en traction afin de déterminer leurs propriétés mécaniques. Il a été mis en évidence une augmentation du module de Young et de la contrainte maximum avec l'augmentation du temps de filtration et du temps de relaxation. Cette amélioration des propriétés mécaniques en traction résulte d'une organisation de l'orientation des NCC dans le matériau, mais aussi d'une augmentation de leur concentration induite par la physique de la filtration et la présence de la couche de polarisation de concentration. Cependant, les mesures SAXS n'ont pas permis d'accéder aux valeurs de la concentration à cause de la diffusion prépondérante du PEGDA sur celle des NCC, qui masque le pic d'intensité relatif à la distance inter particules de NCC. Enfin, l'étude de la structure de ces nanocomposites a mis en évidence une structure bicouche dans le cas du nanocomposite filtré mais non relaxé (FF24), dont une première correspond au dépôt concentré en NCC avec un gradient de concentration, et une deuxième plus pauvre en NCC correspondant à la suspension initiale PEGDA/NCC 70 wt%/30 wt%. Cette organisation structurale est similaire à celle des matériaux hygromorphes et notamment les actionneurs à changement de forme sous humidité. Les propriétés d'hygromorphisme ont été évaluées par la mesure du rayon de courbure du matériau en fonction du temps d'immersion dans

l'eau et du temps de séchage à l'air libre. Un changement de courbure de +/- 180° a pu être observé confirmant ainsi la capacité de ces nanocomposites à se déformer sous variation d'humidité. De plus, la spécificité de ces matériaux est que l'interface entre les deux couches, qui généralement constitue un point clé de la stabilité de ces systèmes, est homogène et sans rupture de structure dû au mode de fabrication sous filtration. Ces résultats sont donc très prometteurs pour le développement de ce type de matériaux hygromorphes.

Pour finir, ces travaux ont mis en évidence l'avantage du procédé de fabrication couplant filtration et réticulation UV *in situ* pour produire des matériaux qui ne peuvent pas être obtenus par des méthodes de mélange ou de mise en forme conventionnelles. En effet, il a été montré précédemment qu'une partie du diagramme PEGDA/NCC n'était pas accessible par des opérations de mélange classiques (problème de dispersion des NCC dans la suspension et/ou qu'ils ne peuvent pas se structurer en structure chirale nématique) (**Figure A**). Cependant, grâce au procédé de filtration, cette limite a pu être dépassée puisqu'en partant d'une suspension diluée, il a été alors possible d'obtenir des matériaux structurés à des concentrations plus élevées en PEGDA et NCC (**Figure A**). Cela montre l'avantage principal de la filtration pour la réalisation de ces matériaux.

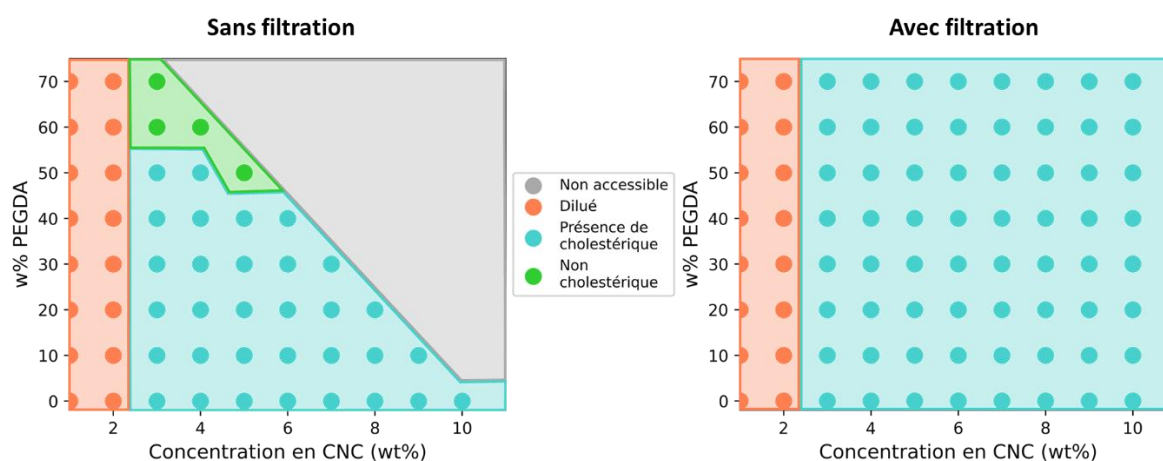


Figure A : Diagramme PEGDA/NCC montrant l'intérêt de la filtration

Perspectives

Ces nanocomposites ont de nombreuses applications possibles qui restent encore à explorer, notamment par l'obtention originale et unique d'une organisation cholestérique sur une grande échelle comportant un gradient de pas. Cette structure si spécifique pourrait être intéressante en termes de propriétés photoniques. En effet, les structures cholestériques uniformes formées par les NCC, peuvent déjà être utilisées comme des réseaux ou miroirs de Bragg. Ces dispositifs peuvent être appliqués par exemple dans la filtration optique pour la télécommunication, ou également dans les lasers permettant d'amplifier et de réfléchir la lumière. Récemment une étude menée par une équipe française a pu montrer que l'utilisation d'une structure cholestérique avec un pas variable pouvait être utilisée comme miroir de Bragg-Berry (Rafayelyan, Agez, et Brasselet 2017). Ce type de miroir permet de manipuler à la fois la phase et la polarisation de la lumière à travers la réflexion de Bragg et la phase de Berry. Cela pourrait alors avoir des applications dans des dispositifs optiques avancés comme des systèmes de communication optique, les polarimètres ou bien encore les technologies d'affichage.

Par ailleurs, l'organisation anisotrope des particules combinée à des niveaux de concentrations élevées de particules peuvent être intéressantes dans le domaine du packaging pour le contrôle des propriétés de perméabilité à l'O₂ de films plastiques. Les propriétés de perméabilité des gaz sont contrôlées par le mécanisme de solubilisation diffusion. Ce transfert dépend à la fois du coefficient de diffusion du gaz dans la matrice polymère mais aussi sa capacité à s'y solubiliser. En jouant sur le niveau de concentration de la couche de polarisation de concentration et son organisation, il serait alors possible de modifier la diffusion de l'oxygène à travers le composite. Pour caractériser ces propriétés de perméation au gaz, la fabrication d'une cellule circulaire de grandes dimensions est en projet pour permettre leurs analyses.

Dans le but d'optimiser ces propriétés spécifiques et d'obtenir des matériaux plus fonctionnels, il serait envisageable de rajouter des particules d'intérêts comme des argiles plaquétaires ou tubulaires afin d'avoir un effet de synergie avec les NCC. Des essais préliminaires ont pu être réalisés.

Le premier d'entre eux porte sur la fabrication d'un nanocomposite PEGDA/imogolites par ultrafiltration frontale. Les imogolites sont des nanotubes qui

pourraient être utilisés dans le domaine des traitements des polluants aquatiques grâce à leurs propriétés de photocatalyse. Ainsi, une suspension 70/30 wt% PEGDA/imogolite à 0.3 wt% a été filtrée 24 h puis photopolymérisée. Le nanocomposite a ensuite été analysé par SAXS (**Figure B1**).

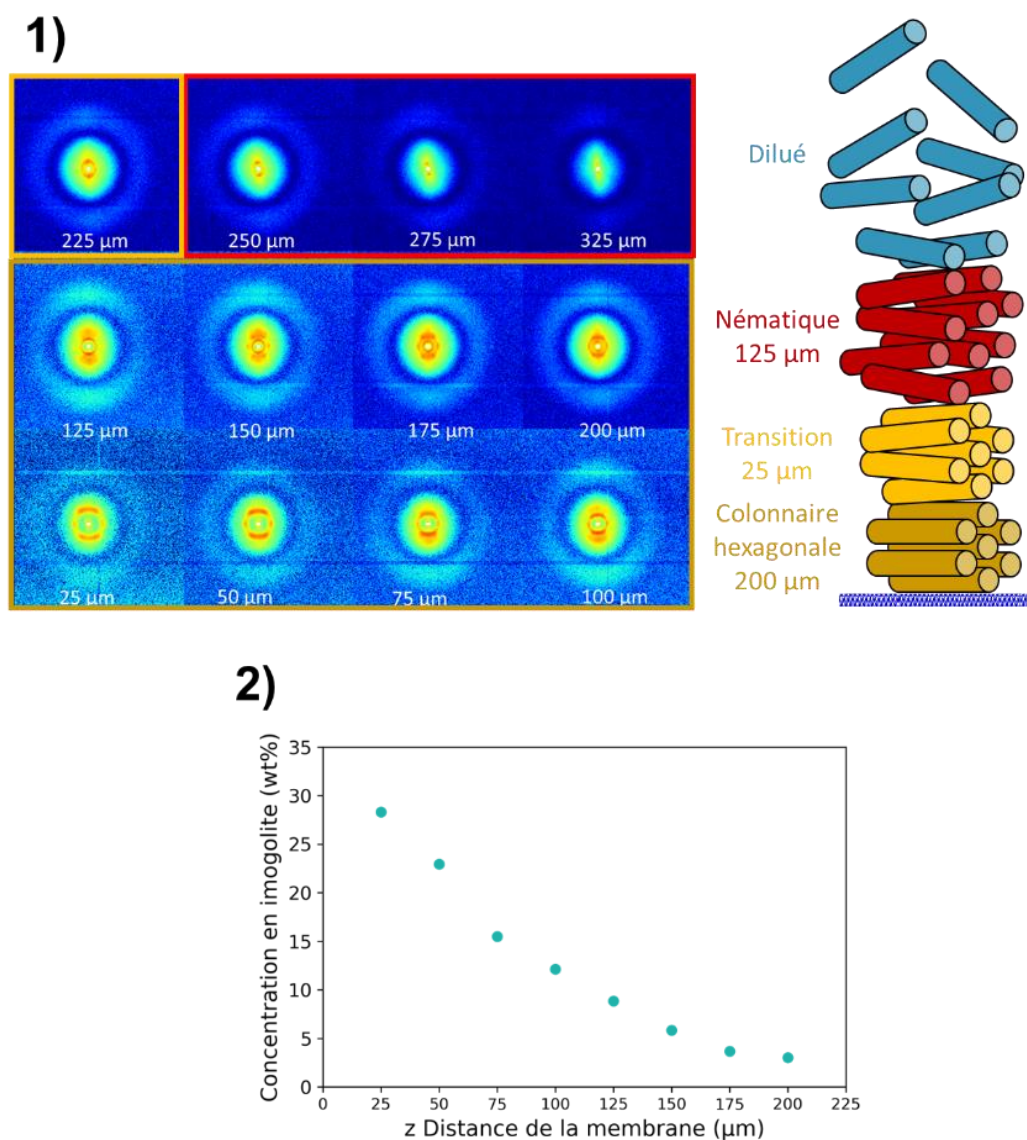


Figure B : 1) Spectres SAXS 2D du nanocomposite 70/30 wt% PEGDA/Imogolites à 0.3 wt% filtré 24h à $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa puis photopolymérisé. 2) Le profil de concentration

Les mesures ont mis en évidence la formation d'un dépôt concentré et structuré à la surface de la membrane. La comparaison des spectres 2D par rapport à la littérature (Paineau et al. 2016; Grelet 2008) démontre la présence d'une organisation colonnaire des imogolites au plus proche de la membrane sur 200 μm , puis une zone de transition vers une structuration nématique avant de retourner dans le domaine dilué correspondant à la suspension initiale (**Figure B1**). Ainsi, le diagramme de phase des

imogolites a pu être figé dans un seul matériau et de manière continue grâce à la présence du gradient de concentration. Ce gradient de concentration a pu être évalué en prenant les pics de positions des courbes $I(q)$ correspondantes aux spectres 2D, en les comparant à la courbe d'étalonnage faite dans l'eau (hypothèse que la distance interparticulaire dans l'eau est celle que l'on retrouve dans le PEGDA) dans l'article de (Paineau et al. 2019). Le profil de concentration est présenté sur la **Figure B2**. Ils montrent au plus proche de la surface de la membrane une concentration d'environ 30 wt% soit une concentration multipliée par 100 par rapport à la suspension initiale. A noter que ces valeurs restent basées sur l'hypothèse de la courbe de calibration et doivent être confirmées.

Ce résultat est très encourageant et montre toute l'efficacité de structuration du procédé d'ultrafiltration/photopolymérisation UV. Par la suite il serait intéressant de développer des nanocomposites PEGDA/imogolites de plus grandes dimensions afin de caractériser les propriétés spécifiques de ces matériaux, tel que la dépollution.

Pour obtenir un effet de synergie avec les NCC, différents mélanges de particules ont été réalisés en présence du PEGDA à 70 wt% pour chacun d'eux. Ainsi, des mélanges NCC/Imogolites, NCC/Beidelites, NCC/Laponite et NCC/NTC (nanotubes de carbone) ont été testés. Par exemple, les mélanges NCC/Beidelites et NCC/Laponite pourraient être intéressants pour le domaine du packaging pour améliorer les propriétés barrières des matériaux finaux. L'analyse structurale de ces mélanges est compliquée. L'exemple d'un nanocomposite PEGDA/NCC-Beidellite analysé par SAXS et MEB est présenté dans la **Figure C**. Il est donc difficile de ressortir des informations quantitatives de ces caractérisations, hormis la présence d'un dépôt concentré et orienté qui peut être déduit de la variation de l'intensité des spectres SAXS 2D. Il est possible aussi de remarquer des spectres anisotropes qui indiquent une orientation parallèle à la surface de la membrane des nanoparticules (**Figure C1**). La structure à l'échelle du micromètre reste plus difficilement interprétable (**Figure C2**), mais semble confirmer une structure alignée parallèlement à la membrane.

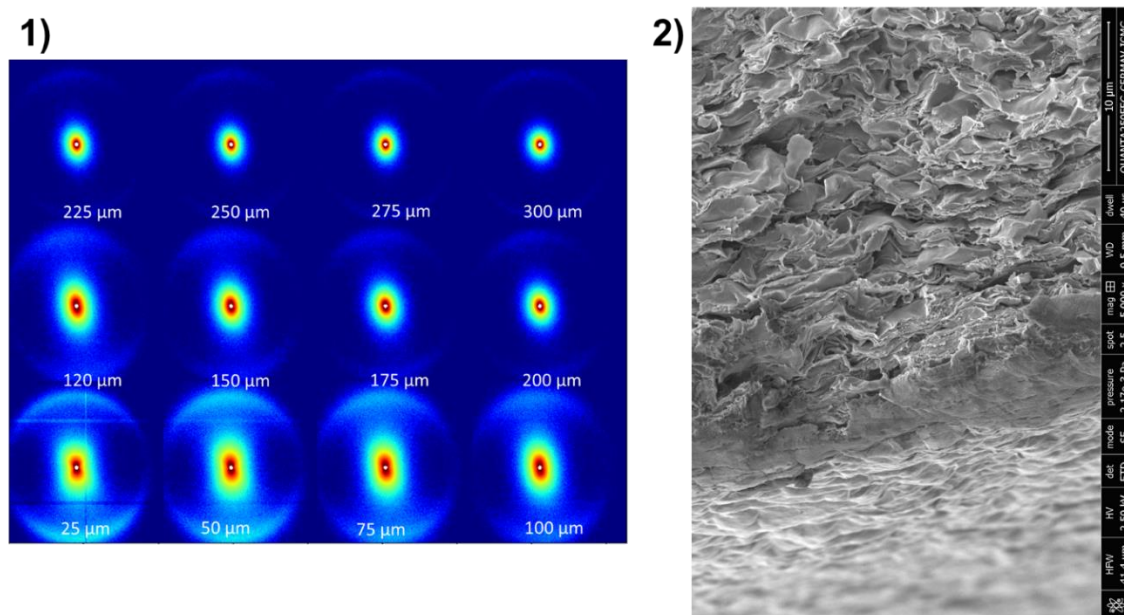


Figure C : 1) Spectres SAXS 2D et 2) image MEB (proche de la membrane) du nanocomposite 70/30 wt% PEGDA/(NCC/Beidellites) avec $C_{NCC} = 1.5$ wt% et $C_{Bei} = 0.7$ wt% filtré 24h $\Delta P = 1.2 \cdot 10^5$ Pa puis photopolymérisé.

La fabrication de nanocomposite PEGDA/NCC-NTC avait pour objectif la fabrication de matériaux conducteurs transparents pour de potentielles applications dans le domaine de la microélectronique. Un essai préliminaire a été réalisé mettant en avant la difficulté de compatibilité des NCC hydrophiles et des NTC hydrophobes. Le résultat a donc été l'obtention d'un matériau isolant.

Tous ces essais préliminaires pour obtenir des matériaux plus fonctionnels avec l'ajout de particules d'intérêts sont prometteurs. L'ajout d'un second type de particules augmente la difficulté de comptabilisation et stabilité des mélanges en présence de PEGDA, nécessitant des études plus approfondies sur ces nanocomposites fonctionnels.

Enfin, il a été révélé, à travers des effets de sonication sous ultrasons, la gélification d'une suspension 70/30 wt% PEGDA/NCC à 2 wt% (C2P70). Ce changement de comportement tout à fait original à notre connaissance, a été attribué à un effet de la température dû l'échauffement causé par les US. Par conséquent des études rhéologiques préliminaires ont donc été réalisées en faisant varier la température sur ce mélange (**Figure D**).

La **Figure D1** présente l'évolution de la viscosité d'une suspension 70/30 wt% PEGDA/NCC à 2 wt% (C2P70) à une température de 20°C et 60°C. Ces résultats confirment que l'augmentation de la température augmente la viscosité avec une

différence de trois décades à faibles gradients de vitesse. Aux 2 températures le mélange reste rhéofluidifiant mais avec une viscosité plus élevée pour celui à 60°C. On peut noter qu'à gradient de vitesse élevé, la viscosité des 2 suspensions se rejoint, indiquant que la même structure est alors présente.

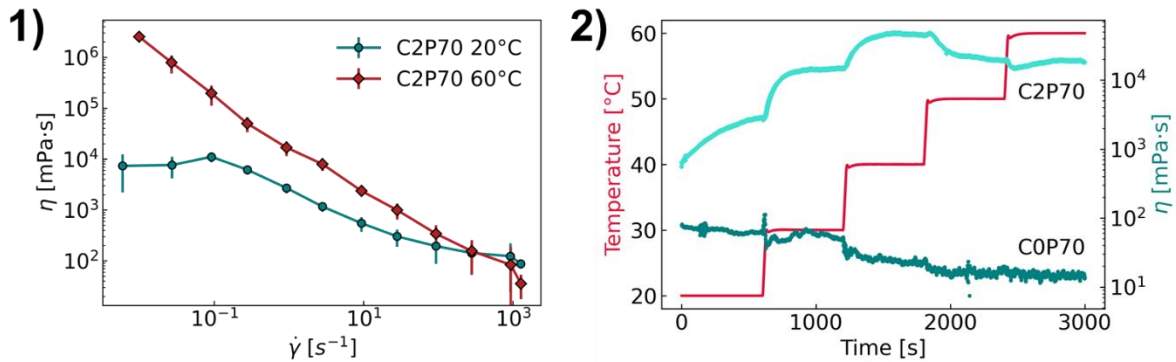


Figure D : 1) Courbes d'écoulement et 2) courbes avec rampe de température un gradient de vitesse de 0.3 s⁻¹ des mélanges C2P70 et COP70

La **Figure D2** présente quant à elle l'effet de la température sur la viscosité de deux suspensions, une contenant uniquement du PEGDA, et une composée de PEGDA/NCC à 2 wt%. Un faible taux de cisaillement de 0.3 s⁻¹ a été imposé. Tout d'abord à 20 °C, on peut remarquer qu'en ajoutant seulement 2 wt% de NCC au PEGDA, la viscosité augmente d'une décade. Ensuite, lorsque la température augmente de 20 à 40°C, le phénomène de gélification apparaît sur la suspension C2P70 avec l'augmentation de la viscosité, alors que la viscosité de la suspension COP70 diminue sur la même gamme de température. Pour l'échantillon C2P70, sa viscosité augmente fortement entre 20°C et 40°C, puis diminue légèrement à partir de 50 °C, avant de se stabiliser à 60°C.

Ces résultats préliminaires sont donc très prometteurs pour l'utilisation de ce genre de système dans les lubrifiants hydrauliques par exemple. Pour compléter cette étude, il serait intéressant de comprendre quelle modification structurale engendre les changements de viscosité, et quelles interactions PEGDA/NCC conduisent à la modification des propriétés d'écoulement avec la température.



Nomenclature



Symboles latins

A1(q)	Amplitude de diffusion totale d'une particule seule	-
C_a	Concentration limite de la phase cholestérique	wt%
C_i	Concentration limite de la phase isotrope	wt%
C_{NCC}	Concentration massique en particule de NCC	wt%
d	Distance interparticulaire	m
D	Diamètre	m
D_i	Coefficient de diffusion	m ² .s ⁻¹
E_{elec}	Champ électrique	V.cm ⁻¹
E	Module de Young	Pa
ep	épaisseur	m
F	Force exercée sur une section	N
f	Fréquence de l'onde ultrasonore	Hz
h	hauteur	m
ΔH	Enthalpie	J.g ⁻¹
I_H	Intensité diffusée le long de l'axe horizontal des spectres	m ⁻¹
I_m	Intensité diffusée absolue	m ⁻¹
I_n	Intensité du n ^{ième} volume discrétisé des spectres	m ⁻¹
I_v	Intensité diffusée le long de l'axe vertical des spectres	m ⁻¹
I(q)	Intensité totale diffusée par une particule seule	-
J	Flux de perméation	m ³ .m ⁻² .s ⁻¹
I_i	Flux incident du faisceau rayon X	-
K	Indice de consistance	-
K_B	Constante de Boltzmann	m ² .kg.s ⁻² .K ⁻¹
L_p	Perméabilité hydraulique de la membrane	m ³ .m ⁻² .Pa ⁻¹ .s ⁻¹
L	Longueur	m
l	Largeur	m
L₀	Longueur initiale de l'échantillon	m
ΔL	Le déplacement	m
M_w	Masse molaire en masse	g.mol ⁻¹

n	Indice de réfraction	-
n_c	Indice de comportement	-
P(q)	Facteur de forme	-
P	Pitch ou Pas de l'hélice	bar ou Pa
P_{PLM}	Pas obtenu par PLM	m
P_{SALS}	Pas obtenu par SALS	m
ΔP	Pression d'alimentation	Bar ou Pa
PTM	Pression transmembranaire	bar ou Pa
P_{US}	Puissance ultrasonore	W
q	Vecteur d'onde	m ⁻¹
Q_v	Débit d'alimentation	m ³ .s ⁻¹
r	Rayon des pores d'une membrane	m
R	Rayon	m
R_{cp}	Résistance de la couche de polarisation de concentration	m ⁻¹
R_g	Résistance de la couche gélifié	m ⁻¹
R_{if}	Résistance du colmatage interne	m ⁻¹
R_m	Résistance hydraulique de la membrane	m ⁻¹
R_t	Résistance totale	m ⁻¹
S	Surface de l'échantillon	m ²
S_e	Section de l'échantillon	m ²
S_{membrane}	Surface de la membrane	m ²
S(q)	Facteur de structure	-
ΔS	Entropie	J.K ⁻¹ .g ⁻¹
t	Temps	s
t_f	Temps de filtration	s
t_r	Temps de relaxation	s
T	Température	K/°C
TR	Taux de rejet d'une membrane	%
U	Vitesse maximum d'écoulement	m.s ⁻¹
V	Vitesse	m.s ⁻¹
z	Distance au-dessus de la membrane	m

Symboles grecs

$\dot{\gamma}$	Gradient de cisaillement	s^{-1}
η	Viscosité du fluide	Pa.s
τ	La contrainte au sein du liquide	Pa
λ	Longueur d'onde	m
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
μ	Mobilité électrophorétique	$\mu m.s^{-1}.V^{-1}$
ϵ	L'allongement	%
ϵ_{rup}	Allongement à la rupture	%
ϵ_d	La constante diélectrique	-
ζ	Potentiel zêta	mV
σ	Contrainte	Pa
σ_{max}	Contrainte max	Pa
κ	La courbure	m^{-1}
$\Phi_{anisotrope}$	La fraction volumique anisotrope	%
θ_{NCC}	l'angle entre 2 plans conjoint de NCC dans une structure cholestérique	$^{\circ}$

Abréviations

CNC	Cellulose nanocrystals
CPC	Couche de polarisation de concentration
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DRX	Diffraction de rayons X aux grands angles
FF	Filtration frontale
I2959	IRGACURE 2959 (2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone)
IR	Infrarouge
ITC	Calorimétrie de titrage isotherme
LRP	Laboratoire Rhéologie et Procédés

MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
NCC	Nanocristaux de cellulose
NFC	Nanofibres de cellulose
PCA	Principal Component Analysis -
PEGDA	Polyéthylène Glycol Diacrylate
PEG	Polyéthylène glycol
PES	Polyethersulfone
PLM	Polarised light microscopy (Microscopie optique en lumière polarisée)
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle acrylique
PTM	Pression transmembranaire
PVA	Alcool polyvinylique
PVA-SBQ	Alcool polyvinylique-styrylpyridinium
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PVP	Polyvinylpyrrolidone
RH	Humidité relative
SALS	Diffusion de lumières aux petits angles
SAXS	Diffusion de rayons-X aux petits angles
US	Ultrasons
UF	Ultrafiltration
UV	Ultraviolet
VASA	Vacuum-assisted self-assembly
vol%	Concentration en pourcentage volumique
wt%	Concentration en pourcentage massique



Références



- Abdullah, Zainab Waheed, Yu Dong, Ian Jeffery Davies, et Salim Barbhuiya. 2017. « PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application ». *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 56 (12): 1307-44. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1275684>.
- Abitbol, Tiffany, Doron Kam, Yael Levi-Kalisman, Derek G. Gray, et Oded Shoseyov. 2018. « Surface Charge Influence on the Phase Separation and Viscosity of Cellulose Nanocrystals ». *Langmuir* 34 (13): 3925-33. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04127>.
- Ahlem Romdhane. 2014. « Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides: approche expérimentale et modélisation ».
- A. Johns, Marcus, Jude Abu-Namous, Hongying Zhao, Michael Gattrell, James Lockhart, et Emily D. Cranston. 2022. « Autofluorescence Spectroscopy for Quantitative Analysis of Cellulose Nanocrystals ». *Nanoscale* 14 (45): 16883-92. <https://doi.org/10.1039/D2NR04823J>.
- Almashhadani, Abdulsalam Q., Cheu Peng Leh, Siok-Yee Chan, Chong Yew Lee, et Choon Fu Goh. 2022. « Nanocrystalline cellulose isolation via acid hydrolysis from non-woody biomass: Importance of hydrolysis parameters ». *Carbohydrate Polymers* 286 (juin):119285. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119285>.
- Andrew, Lucas J., Christopher M. Walters, Wadood Y. Hamad, et Mark J. MacLachlan. 2023. « Coassembly of Cellulose Nanocrystals and Neutral Polymers in Iridescent Chiral Nematic Films ». *Biomacromolecules* 24 (2): 896-908. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.2c01325>.
- Araki, Jun, et Shigenori Kuga. 2001. « Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals ». *Langmuir* 17 (15): 4493-96. <https://doi.org/10.1021/la0102455>.
- Araki, Jun, Masahisa Wada, et Shigenori Kuga. 2001. « Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting ». *Langmuir* 17 (1): 21-27. <https://doi.org/10.1021/la001070m>.
- Araki, Jun, Masahisa Wada, Shigenori Kuga, et Takeshi Okano. 1999. « Influence of Surface Charge on Viscosity Behavior of Cellulose Microcrystal Suspension ». *Journal of Wood Science* 45 (3): 258-61. <https://doi.org/10.1007/BF01177736>.
- . 2000. « Birefringent Glassy Phase of a Cellulose Microcrystal Suspension ». *Langmuir* 16 (6): 2413-15. <https://doi.org/10.1021/la9911180>.
- Azzam, Firas. 2012. « Assemblages thermostimulables de nanocristaux de cellulose décorés de chaînes de polymère ». Phdthesis, Université de Grenoble. <https://theses.hal.science/tel-00819836>.
- Azzam, Firas, Laurent Heux, et Bruno Jean. 2016. « Adjustment of the Chiral Nematic Phase Properties of Cellulose Nanocrystals by Polymer Grafting ». *Langmuir* 32 (17): 4305-12. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00690>.
- Azzam, Firas, Laurent Heux, Jean-Luc Putaux, et Bruno Jean. 2010. « Preparation By Grafting Onto, Characterization, and Properties of Thermally Responsive Polymer-Decorated Cellulose Nanocrystals ». *Biomacromolecules* 11 (12): 3652-59. <https://doi.org/10.1021/bm101106c>.
- Bacchin, P., P. Aimar, et V. Sanchez. 1995. « Model for Colloidal Fouling of Membranes ». *AIChE Journal* 41 (2): 368-76. <https://doi.org/10.1002/aic.690410218>.
- Bacchin, P, D Si-Hassen, V Starov, M. J Clifton, et P Aimar. 2002. « A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-

- flow membrane filtration of colloidal suspensions ». *Chemical Engineering Science* 57 (1): 77-91. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00316-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00316-5).
- Bai, Huiyu, Zhangkang Li, Shengwen Zhang, Wei Wang, et Weifu Dong. 2018. « Interpenetrating Polymer Networks in Polyvinyl Alcohol/Cellulose Nanocrystals Hydrogels to Develop Absorbent Materials ». *Carbohydrate Polymers* 200 (novembre):468-76. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.041>.
- Bai, Huiyu, Yunlong Sun, Jing Xu, Weifu Dong, et Xiaoya Liu. 2015. « Rheological and Structural Characterization of HA/PVA-SbQ Composites Film-Forming Solutions and Resulting Films as Affected by UV Irradiation Time ». *Carbohydrate Polymers* 115 (janvier):422-31. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.103>.
- Bai, Wen, James Holbery, et Kaichang Li. 2009. « A Technique for Production of Nanocrystalline Cellulose with a Narrow Size Distribution ». *Cellulose* 16 (3): 455-65. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9277-1>.
- Baravian, C., L. J. Michot, E. Paineau, I. Bihannic, P. Davidson, M. Impéror-Clerc, E. Belamie, et P. Levitz. 2010. « An Effective Geometrical Approach to the Structure of Colloidal Suspensions of Very Anisometric Particles ». *Europhysics Letters* 90 (3): 36005. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/90/36005>.
- Bar-Cohen, Yoseph. 2012. « Electroactive Polymers as Artificial Muscles: Capabilities, Potentials and Challenges », avril, 188-96. [https://doi.org/10.1061/40476\(299\)24](https://doi.org/10.1061/40476(299)24).
- Bardet, Raphael, Naceur Belgacem, et Julien Bras. 2015. « Flexibility and Color Monitoring of Cellulose Nanocrystal Iridescent Solid Films Using Anionic or Neutral Polymers ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (7): 4010-18. <https://doi.org/10.1021/am506786t>.
- Barnes, Howard A. 1989. « Shear-Thickening (“Dilatancy”) in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids ». *Journal of Rheology* 33 (2): 329-66. <https://doi.org/10.1122/1.550017>.
- . 1997. « Thixotropy—a review ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 70 (1): 1-33. [https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(97\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(97)00004-9).
- Batchelor, G. K. 2000. *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge Mathematical Library. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511800955>.
- Bawden, F. C., N. W. Pirie, J. D. Bernal, et I. Fankuchen. 1936. « Liquid Crystalline Substances from Virus-Infected Plants ». *Nature* 138 (décembre):1051-52. <https://doi.org/10.1038/1381051a0>.
- Beck, Stephanie, et Jean Bouchard. 2014. « Auto-Catalyzed Acidic Desulfation of Cellulose Nanocrystals ». *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 29 (1): 6-14. <https://doi.org/10.3183/npprj-2014-29-01-p006-014>.
- Beck, Stephanie, Jean Bouchard, et Richard Berry. 2011. « Controlling the Reflection Wavelength of Iridescent Solid Films of Nanocrystalline Cellulose ». *Biomacromolecules* 12 (1): 167-72. <https://doi.org/10.1021/bm1010905>.
- Beck-Candanedo, Stephanie, Maren Roman, et Derek G. Gray. 2005. « Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions ». *Biomacromolecules* 6 (2): 1048-54. <https://doi.org/10.1021/bm049300p>.
- Beck-Candanedo, Stephanie, David Viet, et Derek G. Gray. 2006. « Induced Phase Separation in Low-Ionic-Strength Cellulose Nanocrystal Suspensions Containing High-Molecular-Weight Blue Dextrans ». *Langmuir* 22 (21): 8690-95. <https://doi.org/10.1021/la061310j>.

- Belamie, E., P. Davidson, et M. M. Giraud-Guille. 2004. « Structure and Chirality of the Nematic Phase in α -Chitin Suspensions ». *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (39): 14991-0. <https://doi.org/10.1021/jp048152u>.
- Benfarhi, S., C. Decker, L. Keller, et K. Zahouily. 2004. « Synthesis of Clay Nanocomposite Materials by Light-Induced Crosslinking Polymerization ». *European Polymer Journal* 40 (3): 493-501. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.11.009>.
- Bessiere, Yolaine. 2005. « Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage ». Phdthesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III. <https://theses.hal.science/tel-00143769>.
- Bessiere, Yolaine, et Patrice Bacchin. 2007. « Simulation de la filtration frontale de suspensions colloïdales ». *Récents Progrès en Génie des Procédés*, n° 96, 1-8.
- Bessiere, Yolaine, David F. Fletcher, et Patrice Bacchin. 2008. « Numerical simulation of colloid dead-end filtration: Effect of membrane characteristics and operating conditions on matter accumulation ». *Journal of Membrane Science* 313 (1): 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.064>.
- Bhattacharjee, Subir, Albert S. Kim, et Menachem Elimelech. 1999. « Concentration Polarization of Interacting Solute Particles in Cross-Flow Membrane Filtration ». *Journal of Colloid and Interface Science* 212 (1): 81-99. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.6045>.
- Boller, C. 2001. « Ways and options for aircraft structural health management ». *Smart Materials and Structures* 10 (3): 432-40. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/10/3/302>.
- Bordel, Damien, Jean-Luc Putaux, et Laurent Heux. 2006. « Orientation of Native Cellulose in an Electric Field ». *Langmuir* 22 (11): 4899-4901. <https://doi.org/10.1021/la0600402>.
- Bouchard, Jean, Myriam Méthot, Carole Frascini, et Stephanie Beck. 2016. « Effect of Oligosaccharide Deposition on the Surface of Cellulose Nanocrystals as a Function of Acid Hydrolysis Temperature ». *Cellulose* 23 (6): 3555-67. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1036-5>.
- Bouligand, Yves. 1972. « Twisted fibrous arrangements in biological materials and cholesteric mesophases ». *Tissue and Cell* 4 (2): 189-217. [https://doi.org/10.1016/S0040-8166\(72\)80042-9](https://doi.org/10.1016/S0040-8166(72)80042-9).
- . 2008. « Liquid crystals and biological morphogenesis: Ancient and new questions ». *Comptes Rendus Chimie* 11 (3): 281-96. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2007.10.001>.
- Bowen, W. R., J. I. Calvo, et A. Hernández. 1995. « Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration ». *Journal of Membrane Science* 101 (1): 153-65. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00295-A](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00295-A).
- Brody, Lori Thein. 2015. « Knee osteoarthritis: Clinical connections to articular cartilage structure and function ». *Physical Therapy in Sport* 16 (4): 301-16. <https://doi.org/10.1016/j.ptsp.2014.12.001>.
- Brown Jr., R. Malcolm. 2004. « Cellulose Structure and Biosynthesis: What Is in Store for the 21st Century? » *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 42 (3): 487-95. <https://doi.org/10.1002/pola.10877>.
- Bruckner, Johanna R., Anja Kuhnhold, Camila Honorato-Rios, Tanja Schilling, et Jan P. F. Lagerwall. 2016. « Enhancing Self-Assembly in Cellulose Nanocrystal Suspensions Using High-Permittivity Solvents ». *Langmuir* 32 (38): 9854-62. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02647>.
- Brumberger, H. 1994. « Modern Aspects of Small Angle Scattering ».

- Buehler, W. J., J. V. Gilfrich, et R. C. Wiley. 1963. « Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi ». *Journal of Applied Physics* 34 (5): 1475-77. <https://doi.org/10.1063/1.1729603>.
- Bühler, Volker. 2005. *Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals: Povidone, Crospovidone and Copovidone*. Springer Science & Business Media.
- Bukharina, Daria, Minkyu Kim, Moon Jong Han, et Vladimir V. Tsukruk. 2022. « Cellulose Nanocrystals' Assembly under Ionic Strength Variation: From High Orientation Ordering to a Random Orientation ». *Langmuir* 38 (20): 6363-75. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00293>.
- Burgert, Ingo. 2006. « Exploring the Micromechanical Design of Plant Cell Walls ». *American Journal of Botany* 93 (10): 1391-1401. <https://doi.org/10.3732/ajb.93.10.1391>.
- Cao, Yuanyuan, Pei-Xi Wang, Francesco D'Acerno, Wadood Y. Hamad, Carl A. Michal, et Mark J. MacLachlan. 2020. « Tunable Diffraction Gratings from Biosourced Lyotropic Liquid Crystals ». *Advanced Materials* 32 (19): 1907376. <https://doi.org/10.1002/adma.201907376>.
- Capron, Isabelle, et Bernard Cathala. 2013. « Surfactant-Free High Internal Phase Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals ». *Biomacromolecules* 14 (2): 291-96. <https://doi.org/10.1021/bm301871k>.
- Challamel, Mathilde. 2021. « Ultrafiltration tangentielle de suspensions de nanocristaux de cellulose assistée par ultrasons : caractérisation multi-échelle des couches concentrées par SAXS et Micro-PIV ». Phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....]. <https://theses.hal.science/tel-03572663>.
- Chemin, Maud. 2014. « Valorisation des xylanes du bois : vers la synthèse de copolymères amphiphiles bio-sourcés ». Phdthesis, Université de Bordeaux. <https://theses.hal.science/tel-01152890>.
- Chemin, Maud, Baptiste Beaumal, Bernard Cathala, et Ana Villares. 2020. « pH-Responsive Properties of Asymmetric Nanopapers of Nanofibrillated Cellulose ». *Nanomaterials* 10 (7): 1380. <https://doi.org/10.3390/nano10071380>.
- Chen, Liheng, Qianqian Wang, Kolby Hirth, Carlos Baez, Umesh P. Agarwal, et J. Y. Zhu. 2015. « Tailoring the Yield and Characteristics of Wood Cellulose Nanocrystals (CNC) Using Concentrated Acid Hydrolysis ». *Cellulose* 22 (3): 1753-62. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0615-1>.
- Chen, Qi, Ping Liu, Fuchun Nan, Lijuan Zhou, et Jianming Zhang. 2014. « Tuning the Iridescence of Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal Films with a Vacuum-Assisted Self-Assembly Technique ». *Biomacromolecules* 15 (11): 4343-50. <https://doi.org/10.1021/bm501355x>.
- Chen, Wenshuai, Qing Li, Youcheng Wang, Xin Yi, Jie Zeng, Haipeng Yu, Yixing Liu, et Jian Li. 2014. « Comparative Study of Aerogels Obtained from Differently Prepared Nanocellulose Fibers ». *ChemSusChem* 7 (1): 154-61. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300950>.
- Cherhal, Fanch, Fabrice Cousin, et Isabelle Capron. 2016. « Structural Description of the Interface of Pickering Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals ». *Biomacromolecules* 17 (2): 496-502. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01413>.
- Clarkson, Caitlyn M., Sami M. El Awad Azrak, Endrina S. Forti, Gregory T. Schueneman, Robert J. Moon, et Jeffrey P. Youngblood. 2021. « Recent Developments in Cellulose Nanomaterial Composites ». *Advanced Materials* 33 (28): 2000718. <https://doi.org/10.1002/adma.202000718>.

- Cockburn, Eleanor S., R. Stephen Davidson, et Julie E. Pratt. 1996. « The Photocrosslinking of Styrylpyridinium Salts via a [2 + 2]-Cycloaddition Reaction ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 94 (1): 83-88. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04193-1](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04193-1).
- Correa, David, Simon Poppinga, Max D. Mylo, Anna S. Westermeier, Bernd Bruchmann, Achim Menges, et Thomas Speck. 2020. « 4D pine scale: biomimetic 4D printed autonomous scale and flap structures capable of multi-phase movement ». *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 378 (2167): 20190445. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0445>.
- Cosgrove, Daniel J. 2005. « Growth of the Plant Cell Wall ». *Nature Reviews Molecular Cell Biology* 6 (11): 850-61. <https://doi.org/10.1038/nrm1746>.
- Cranston, Emily D., et Derek G. Gray. 2006. « Morphological and Optical Characterization of Polyelectrolyte Multilayers Incorporating Nanocrystalline Cellulose ». *Biomacromolecules* 7 (9): 2522-30. <https://doi.org/10.1021/bm0602886>.
- . 2008. « Birefringence in Spin-Coated Films Containing Cellulose Nanocrystals ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 325 (1): 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.04.042>.
- Daufin, George, Frédéric René, et Pierre Aimar. 1998. « Séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire », Sciences Et Techniques Agroalimentaires., .
- David, C., Frédéric Pignon, Theyencheri Narayanan, Michael Sztucki, Geneviève Gésan-Guiziou, et Albert Magnin. 2008. « Spatial and Temporal in Situ Evolution of the Concentration Profile during Casein Micelle Ultrafiltration Probed by Small-Angle X-ray Scattering ». *Langmuir* 24 (9): 4523-29. <https://doi.org/10.1021/la703256s>.
- Davidson, Patrick, et Jean-Christophe P. Gabriel. 2005. « Mineral liquid crystals ». *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 9 (6): 377-83. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.12.001>.
- Davidson, Patrick, A. Garreau, et J. Livage. 1994. « Nematic colloidal suspensions of V2O5 in water—or Zocher phases revisited ». *Liquid Crystals* 16 (5): 905-10. <https://doi.org/10.1080/02678299408027861>.
- Decker, Christian. 1999. « Recent Developments in Photoinitiated Radical Polymerization ». *Macromolecular Symposia* 143 (1): 45-63. <https://doi.org/10.1002/masy.19991430106>.
- . 2000. *Polymerisation Sous Rayonnement UV*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Decker, Christian, et T. Bendaikha. 1984. « Photopolymérisation de macromères multifonctionnels—I. Étude Cinétique ». *European Polymer Journal* 20 (8): 753-58. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(84\)90109-5](https://doi.org/10.1016/0014-3057(84)90109-5).
- Decker, Christian, et Aubrey D. Jenkins. 1985. « Kinetic Approach of Oxygen Inhibition in Ultraviolet- and Laser-Induced Polymerizations ». *Macromolecules* 18 (6): 1241-44. <https://doi.org/10.1021/ma00148a034>.
- Decker, Christian, Laurent Keller, Khalid Zahouily, et Said Benfarhi. 2005. « Synthesis of Nanocomposite Polymers by UV-Radiation Curing ». *Polymer* 46 (17): 6640-48. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.018>.
- Deville, Sylvain. 2010. « Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities ». *Materials* 3 (3): 1913-27. <https://doi.org/10.3390/ma3031913>.
- Dogic, Zvonimir, et Seth Fraden. 2000. « Cholesteric Phase in Virus Suspensions ». *Langmuir* 16 (20): 7820-24. <https://doi.org/10.1021/la000446t>.

- Dong, Hong, James F. Snyder, Dat T. Tran, et Julia L. Leadore. 2013. « Hydrogel, Aerogel and Film of Cellulose Nanofibrils Functionalized with Silver Nanoparticles ». *Carbohydrate Polymers* 95 (2): 760-67. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.041>.
- Dong, Shuping, Michael J. Bortner, et Maren Roman. 2016. « Analysis of the sulfuric acid hydrolysis of wood pulp for cellulose nanocrystal production: A central composite design study ». *Industrial Crops and Products*, Nanocellulose: production, functionalisation and applications, 93 (décembre):76-87. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.048>.
- Dong, Xue-Min, et Derek G. Gray. 1997. « Effect of Counterions on Ordered Phase Formation in Suspensions of Charged Rodlike Cellulose Crystallites ». *Langmuir* 13 (8): 2404-9. <https://doi.org/10.1021/la960724h>.
- Dong, Xue-Min, Tsunehisa Kimura, Jean-François Revol, et Derek G. Gray. 1996. « Effects of Ionic Strength on the Isotropic-Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites ». *Langmuir* 12 (8): 2076-82. <https://doi.org/10.1021/la950133b>.
- Dong, Xue-Min, Jean-François Revol, et Derek G. Gray. 1998. « Effect of Microcrystallite Preparation Conditions on the Formation of Colloid Crystals of Cellulose ». *Cellulose* 5 (1): 19-32. <https://doi.org/10.1023/A:1009260511939>.
- Dong, Ziyue, Zihan Ye, Zhenkun Zhang, Ke Xia, et Pengjiao Zhang. 2020. « Chiral Nematic Liquid Crystal Behavior of Core-Shell Hybrid Rods Consisting of Chiral Cellulose Nanocrystals Dressed with Non-chiral Conformal Polymeric Skins ». *Biomacromolecules* 21 (6): 2376-90. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00320>.
- Droguet, Benjamin E., Hsin-Ling Liang, Bruno Frka-Petesic, Richard M. Parker, Michael F. L. De Volder, Jeremy J. Baumberg, et Silvia Vignolini. 2022. « Large-Scale Fabrication of Structurally Coloured Cellulose Nanocrystal Films and Effect Pigments ». *Nature Materials* 21 (3): 352-58. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01135-8>.
- Eddine, Malak Alaa. 2023. « Porous PEGDA/PEG Hydrogel Membranes : Permeability, Filtration and Structure ». Phdthesis, Sorbonne Université. <https://theses.hal.science/tel-04056846>.
- Edgar, Catherine D., et Derek G. Gray. 2002. « Influence of Dextran on the Phase Behavior of Suspensions of Cellulose Nanocrystals ». *Macromolecules* 35 (19): 7400-7406. <https://doi.org/10.1021/ma0204195>.
- El Achaby, Mounir, Zineb Kassab, Adil Aboulkas, Cédric Gaillard, et Abdellatif Barakat. 2018. « Reuse of red algae waste for the production of cellulose nanocrystals and its application in polymer nanocomposites ». *International Journal of Biological Macromolecules* 106 (janvier):681-91. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.067>.
- El Rayess, Youssef, Claire Albasi, Patrice Bacchin, Patricia Taillandier, Martine Mietton-Peuchot, et Audrey Devatine. 2012. « Analysis of membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine ». *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 16 (octobre):398-408. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2012.09.002>.
- Elazzouzi-Hafraoui, Samira, Yoshiharu Nishiyama, Jean-Luc Putaux, Laurent Heux, Frédéric Dubreuil, et Cyrille Rochas. 2008. « The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose ». *Biomacromolecules* 9 (1): 57-65. <https://doi.org/10.1021/bm700769p>.

- Elimelech, Menachem, et Subir Bhattacharjee. 1998. « A novel approach for modeling concentration polarization in crossflow membrane filtration based on the equivalence of osmotic pressure model and filtration theory ». *Journal of Membrane Science* 145 (2): 223-41. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00078-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00078-7).
- Espinasse, Benjamin. 2003. « Approche theorique et experimentale de la filtration tangentielle de colloides : flux critique et colmatage. » Phdthesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III. <https://theses.hal.science/tel-00201613>.
- Fechine, G.J.M., J.A.G. Barros, et L.H. Catalani. 2004. « Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone) Hydrogel Production by Ultraviolet Radiation: New Methodologies to Accelerate Crosslinking ». *Polymer* 45 (14): 4705-9. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.05.006>.
- Flégeau, Killian, Richard Pace, Hélène Gautier, Gildas Rethore, Jerome Guicheux, Catherine Le Visage, et Pierre Weiss. 2017. « Toward the Development of Biomimetic Injectable and Macroporous Biohydrogels for Regenerative Medicine ». *Advances in Colloid and Interface Science* 247 (septembre):589-609. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.012>.
- Folda, Thomas, Heinz Hoffmann, Henri Chanzy, et Paul Smith. 1988. « Liquid Crystalline Suspensions of Poly(Tetrafluoroethylene) "Whiskers" ». *Nature* 333 (6168): 55-56. <https://doi.org/10.1038/333055a0>.
- Fouassier, Jean-Pierre, et Jan F. Rabek. 1993. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Practical Aspects and Applications*. Springer Science & Business Media.
- French, Alfred D. 2014. « Idealized Powder Diffraction Patterns for Cellulose Polymorphs ». *Cellulose* 21 (2): 885-96. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>.
- Frka-Petesic, Bruno, Bruno Jean, et Laurent Heux. 2014. « First Experimental Evidence of a Giant Permanent Electric-Dipole Moment in Cellulose Nanocrystals ». *Europhysics Letters* 107 (2): 28006. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/107/28006>.
- Frka-Petesic, Bruno, Gen Kamita, Giulia Guidetti, et Silvia Vignolini. 2019. « Angular optical response of cellulose nanocrystal films explained by the distortion of the arrested suspension upon drying ». *Physical Review Materials* 3 (4): 045601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.045601>.
- Frka-Petesic, Bruno, Thomas G. Parton, Camila Honorato-Rios, Aurimas Narkevicius, Kevin Ballu, Qingchen Shen, Zihao Lu, et al. 2023. « Structural Color from Cellulose Nanocrystals or Chitin Nanocrystals: Self-Assembly, Optics, and Applications ». *Chemical Reviews*, novembre. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00836>.
- Frka-Petesic, Bruno, H. Radavidson, Bruno Jean, et Laurent Heux. 2017. « Dynamically Controlled Iridescence of Cholesteric Cellulose Nanocrystal Suspensions Using Electric Fields », janvier. <https://www.repository.cam.ac.uk/handle/1810/262506>.
- Frka-Petesic, Bruno, Junji Sugiyama, Satoshi Kimura, Henri Chanzy, et Georg Maret. 2015. « Negative Diamagnetic Anisotropy and Birefringence of Cellulose Nanocrystals ». *Macromolecules* 48 (24): 8844-57. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02201>.
- Frost, Brody A., Bradley P. Sutliff, Patrick Thayer, Michael J. Bortner, et E. Johan Foster. 2019. « Gradient Poly(ethylene glycol) Diacrylate and Cellulose Nanocrystals Tissue Engineering Composite Scaffolds via Extrusion Bioprinting ». *Frontiers in*

- Bioengineering and Biotechnology* 7:280.
<https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00280>.
- Gaaz, Tayser Sumer, Abu Bakar Sulong, Majid Niaz Akhtar, Abdul Amir H. Kadhum, Abu Bakar Mohamad, et Ahmed A. Al-Amiery. 2015. « Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites ». *Molecules* 20 (12): 22833-47. <https://doi.org/10.3390/molecules201219884>.
- Gao, Yunlong, et Zhaoxia Jin. 2018. « Iridescent Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal/Polyvinylpyrrolidone Nanocomposite Films for Distinguishing Similar Organic Solvents ». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (5): 6192-6202. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04899>.
- Gebhard, S. 1998. « A Practical Approach to Rheology and Rheometry ».
- Gevorkian, Albert, Sofia M. Morozova, Sina Kheiri, Nancy Khuu, Heyu Chen, Edmond Young, Ning Yan, et Eugenia Kumacheva. 2021. « Actuation of Three-Dimensional-Printed Nanocolloidal Hydrogel with Structural Anisotropy ». *Advanced Functional Materials* 31 (17): 2010743. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010743>.
- Gicquel, Erwan, Julien Bras, Candice Rey, Jean-Luc Putaux, Frédéric Pignon, Bruno Jean, et Céline Martin. 2019. « Impact of Sonication on the Rheological and Colloidal Properties of Highly Concentrated Cellulose Nanocrystal Suspensions ». *Cellulose* 26 (13): 7619-34. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02622-7>.
- Giraud-Guille, Marie Madeleine, Gervaise Mosser, et Emmanuel Belamie. 2008. « Liquid crystallinity in collagen systems in vitro and in vivo ». *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 13 (4): 303-13. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2008.03.002>.
- Glatter, O., et O Krakty. 1982. « Small Angle X-ray Scattering ». (*No Title*). <https://cir.nii.ac.jp/crid/1370848662543188486>.
- Gray, Derek G., et Xiaoyue Mu. 2016. « Twist-Bend Stage in the Relaxation of Sheared Chiral Nematic Suspensions of Cellulose Nanocrystals ». *ACS Omega* 1 (2): 212-19. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00100>.
- Grelet, Eric. 2008. « Hexagonal Order in Crystalline and Columnar Phases of Hard Rods ». *Physical Review Letters* 100 (16): 168301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.168301>.
- Grelet, Eric, et Seth Fraden. 2003. « What Is the Origin of Chirality in the Cholesteric Phase of Virus Suspensions? ». *Physical Review Letters* 90 (19): 198302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.198302>.
- Gruber, H. F. 1992. « Photoinitiators for Free Radical Polymerization ». *Progress in Polymer Science* 17 (6): 953-1044. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(92\)90006-K](https://doi.org/10.1016/0079-6700(92)90006-K).
- Gu, Mingyue, Chenyu Jiang, Dagang Liu, Nana Prempeh, et Ivan I. Smalyukh. 2016. « Cellulose Nanocrystal/Poly(ethylene glycol) Composite as an Iridescent Coating on Polymer Substrates: Structure-Color and Interface Adhesion ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (47): 32565-73. <https://doi.org/10.1021/acsmi.6b12044>.
- Guinier, Andre, et G Fournet. 1955. « Small-Angle Scattering of X-Rays ».
- Haaf, F., A. Sanner, et F. Straub. 1985. « Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses ». *Polymer Journal* 17 (1): 143-52. <https://doi.org/10.1295/polymj.17.143>.
- Habibi, Youssef, Henri Chanzy, et Michel R. Vignon. 2006. « TEMPO-Mediated Surface Oxidation of Cellulose Whiskers ». *Cellulose* 13 (6): 679-87. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9075-y>.

- Habibi, Youssef, Lucian A. Lucia, et Orlando J. Rojas. 2010. « Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications ». *Chemical Reviews* 110 (6): 3479-3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>.
- Hachet, Emilie, Hélène Van Den Berghe, Eric Bayma, Marc R. Block, et Rachel Auzély-Velty. 2012. « Design of Biomimetic Cell-Interactive Substrates Using Hyaluronic Acid Hydrogels with Tunable Mechanical Properties ». *Biomacromolecules* 13 (6): 1818-27. <https://doi.org/10.1021/bm300324m>.
- Hagel, Valentin, Tamás Haraszti, et Heike Boehm. 2013. « Diffusion and interaction in PEG-DA hydrogels ». *Biointerphases* 8 (1): 36. <https://doi.org/10.1186/1559-4106-8-36>.
- Hamad, Wadood Y., et Thomas Q. Hu. 2010. « Structure–Process–Yield Interrelations in Nanocrystalline Cellulose Extraction ». *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 88 (3): 392-402. <https://doi.org/10.1002/cjce.20298>.
- Harris, A. B., Randall D. Kamien, et T. C. Lubensky. 1999. « Molecular chirality and chiral parameters ». *Reviews of Modern Physics* 71 (5): 1745-57. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1745>.
- Hausmann, Michael K., Patrick A. Rühs, Gilberto Siqueira, Jörg Läger, Rafael Libanori, Tanja Zimmermann, et André R. Studart. 2018. « Dynamics of Cellulose Nanocrystal Alignment during 3D Printing ». *ACS Nano* 12 (7): 6926-37. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02366>.
- Hennessy, Matthew G., Alessandra Vitale, João T. Cabral, et Omar K. Matar. 2015. « Role of heat generation and thermal diffusion during frontal photopolymerization ». *Physical Review E* 92 (2): 022403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.022403>.
- Hermia, Jacques. 1985. « Blocking Filtration. Application to Non-Newtonian Fluids ». In *Mathematical Models and Design Methods in Solid-Liquid Separation*, édité par A. Rushton, 83-89. NATO ASI Series. Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5091-7_5.
- Hines, Lindsey, Kirstin Petersen, Guo Zhan Lum, et Metin Sitti. 2017. « Soft Actuators for Small-Scale Robotics ». *Advanced Materials* 29 (13): 1603483. <https://doi.org/10.1002/adma.201603483>.
- Hirai, Asako, Osamu Inui, Fumitaka Horii, et Masaki Tsuji. 2009. « Phase Separation Behavior in Aqueous Suspensions of Bacterial Cellulose Nanocrystals Prepared by Sulfuric Acid Treatment ». *Langmuir* 25 (1): 497-502. <https://doi.org/10.1021/la802947m>.
- Hoffman, Allan S. 2012. « Hydrogels for biomedical applications ». *Advanced Drug Delivery Reviews*, MOST CITED PAPERS IN THE HISTORY OF ADVANCED DRUG DELIVERY REVIEWS: A TRIBUTE TO THE 25TH ANNIVERSARY OF THE JOURNAL, 64 (décembre):18-23. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010>.
- Holappa, Susanna, Katri S. Kontturi, Arto Salminen, Jukka Seppälä, et Janne Laine. 2013. « Adsorption of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene glycol) on Cellulose ». *Langmuir* 29 (45): 13750-59. <https://doi.org/10.1021/la402494m>.
- Honorato-Rios, Camila, Claudius Lehr, Christina Schütz, Roland Sanctuary, Mikhail A. Osipov, Jörg Baller, et Jan P. F. Lagerwall. 2018. « Fractionation of Cellulose Nanocrystals: Enhancing Liquid Crystal Ordering without Promoting Gelation ». *NPG Asia Materials* 10 (5): 455-65. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0046-1>.
- Hou, Kai, Yan Li, Yao Liu, Ruihui Zhang, Benjamin S. Hsiao, et Meifang Zhu. 2017. « Continuous Fabrication of Cellulose Nanocrystal/Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate Hydrogel Fiber from Nanocomposite Dispersion: Rheology, Preparation

- and Characterization ». *Polymer* 123 (août):55-64. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.06.034>.
- Hou, Kai, Huiyi Wang, Yunyin Lin, Shaohua Chen, Shengyuan Yang, Yanhua Cheng, Benjamin S. Hsiao, et Meifang Zhu. 2016. « Large Scale Production of Continuous Hydrogel Fibers with Anisotropic Swelling Behavior by Dynamic-Crosslinking-Spinning ». *Macromolecular Rapid Communications* 37 (22): 1795-1801. <https://doi.org/10.1002/marc.201600430>.
- Hsu, Helen H., Yuqing Liu, Ying Wang, Bingyun Li, Gaoxing Luo, Malcolm Xing, et Wen Zhong. 2020. « Mussel-Inspired Autonomously Self-Healable All-in-One Supercapacitor with Biocompatible Hydrogel ». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8 (18): 6935-48. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07250>.
- Huang, Jia, Hongli Zhu, Yuchen Chen, Colin Preston, Kathleen Rohrbach, John Cumings, et Liangbing Hu. 2013. « Highly Transparent and Flexible Nanopaper Transistors ». *ACS Nano* 7 (3): 2106-13. <https://doi.org/10.1021/nn304407r>.
- Huang, Yiyan, Gaowen Chen, Qianmin Liang, Zhuanggang Yang, et Huifang Shen. 2020. « Multifunctional Cellulose Nanocrystal Structural Colored Film with Good Flexibility and Water-Resistance ». *International Journal of Biological Macromolecules* 149 (avril):819-25. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.247>.
- Hubbell, J. H., et I. O/verbo/. 1979. « Relativistic atomic form factors and photon coherent scattering cross sections ». *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 8 (1): 69-106. <https://doi.org/10.1063/1.555593>.
- Ichimura, Kunihiro, Shuji Iwata, Shin'ya Mochizuki, Mamoru Ohmi, et Daisaku Adachi. 2012. « Revisit to the Photocrosslinking Behavior of PVA-SbQ as a Water-Soluble Photopolymer with Anomalously Low Contents of Quaterized Stilbazol Side Chains ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 50 (19): 4094-4102. <https://doi.org/10.1002/pola.26211>.
- Ichimura, Kunihiro, et Shoji Watanabe. 1980. « Highly Photosensitive Polymers with Anomalously Low Content of Stilbazolium Groups ». *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* 18 (9): 613-17. <https://doi.org/10.1002/pol.1980.130180906>.
- . 1982. « Preparation and Characteristics of Photocross-Linkable Poly(Vinyl Alcohol) ». *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 20 (6): 1419-32. <https://doi.org/10.1002/pol.1982.170200605>.
- Iwamoto, Shinichiro, Weihua Kai, Akira Isogai, et Tadahisa Iwata. 2009. « Elastic Modulus of Single Cellulose Microfibrils from Tunicate Measured by Atomic Force Microscopy ». *Biomacromolecules* 10 (9): 2571-76. <https://doi.org/10.1021/bm900520n>.
- Jiang, Feng, Alan R. Esker, et Maren Roman. 2010. « Acid-Catalyzed and Solvolytic Desulfation of H2SO4-Hydrolyzed Cellulose Nanocrystals ». *Langmuir* 26 (23): 17919-25. <https://doi.org/10.1021/la1028405>.
- Jin, Yao. 2014. « Cross-Flow Ultrafiltration of Colloids: Characterization of the Mechanisms at Nanometer Length Scales and Enhanced by Ultrasound ». Phdthesis, Université de Grenoble. <https://theses.hal.science/tel-01249558>.
- Jin, Yao, Nicolas Hengl, Stéphane Baup, Frédéric Pignon, Nicolas Gondrexon, Albert Magnin, Michael Sztucki, Theyencheri Narayanan, Laurent Michot, et Bernard Cabane. 2014. « Effects of Ultrasound on Colloidal Organization at Nanometer Length Scale during Cross-Flow Ultrafiltration Probed by in-Situ SAXS ». *Journal of*

- Membrane Science* 453 (mars):624-35.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.001>.
- Jin, Yao, Nicolas Hengl, Stéphane Baup, Frédéric Pignon, Nicolas Gondrexon, Michael Sztucki, Geneviève Gésan-Guiziou, et al. 2014. « Effects of Ultrasound on Cross-Flow Ultrafiltration of Skim Milk: Characterization from Macro-Scale to Nano-Scale ». *Journal of Membrane Science* 470 (novembre):205-18.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.043>.
- Jin, Yao, Nicolas Hengl, Stéphane Baup, Frédéric Pignon, Nicolas Gondrexon, Michael Sztucki, A. Romdhane, A. Guillet, et M. Aurousseau. 2015. « Ultrasonic Assisted Cross-Flow Ultrafiltration of Starch and Cellulose Nanocrystals Suspensions: Characterization at Multi-Scales ». *Carbohydrate Polymers* 124 (juin):66-76.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.073>.
- J. Moon, Robert, Ashlie Martini, John Nairn, John Simonsen, et Jeff Youngblood. 2011. « Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites ». *Chemical Society Reviews* 40 (7): 3941-94. <https://doi.org/10.1039/C0CS00108B>.
- Judy, Jack W. 2001. « Microelectromechanical Systems (MEMS): Fabrication, Design and Applications ». *Smart Materials and Structures* 10 (6): 1115.
<https://doi.org/10.1088/0964-1726/10/6/301>.
- Jun, Young-Bin, Byung-Hee Min, Seung-In Kim, et Young-Il Kim. 1989. « Preparation and Evaluation of Acetaminophen Tablets ». *Journal of Pharmaceutical Investigation* 19 (3): 123-29.
- Kaboorani, Alireza, Nicolas Auclair, Bernard Riedl, Omid Hosseinaei, et Siqun Wang. 2017. « Cellulose Nanocrystal (CNC)-Based Nanocomposites for UV Curable High-Solid Coating Systems ». *Journal of Coatings Technology and Research* 14 (5): 1137-45.
<https://doi.org/10.1007/s11998-017-9929-2>.
- Kadimi, Amal, Karima Benhamou, Zoubeida Ounaies, Albert Magnin, Alain Dufresne, Hamid Kaddami, et Mustapha Raihane. 2014. « Electric Field Alignment of Nanofibrillated Cellulose (NFC) in Silicone Oil: Impact on Electrical Properties ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (12): 9418-25.
<https://doi.org/10.1021/am501808h>.
- Kalidindi, Sanjay, Zoubeida Ounaies, et Hamid Kaddami. 2010. « Toward the Preparation of Nanocomposites with Oriented Fillers: Electric Field-Manipulation of Cellulose Whiskers in Silicone Oil » 19 (9): 094002. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/19/9/094002>.
- Kamat, S., X. Su, R. Ballarini, et A. H. Heuer. 2000. « Structural Basis for the Fracture Toughness of the Shell of the Conch *Strombus Gigas* ». *Nature* 405 (6790): 1036-40. <https://doi.org/10.1038/35016535>.
- Kargarzadeh, Hanieh, Michael Ioelovich, Ishak Ahmad, Sabu Thomas, et Alain Dufresne. 2017. « Methods for Extraction of Nanocellulose from Various Sources ». In *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*, édité par Hanieh Kargarzadeh, Ishak Ahmad, Sabu Thomas, et Alain Dufresne, 1-49. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
<https://doi.org/10.1002/9783527689972.ch1>.
- Kaur, Manmeet, et A. K. Srivastava. 2002. « Photopolymerization: A Review ». *Journal of Macromolecular Science, Part C* 42 (4): 481-512. <https://doi.org/10.1081/MC-120015988>.
- Keller, L., C. Decker, K. Zahouily, S. Benfarhi, J. M. Le Meins, et J. Miehle-Brendle. 2004. « Synthesis of Polymer Nanocomposites by UV-Curing of Organoclay-Acrylic

- Resins ». *Polymer* 45 (22): 7437-47.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.040>.
- Kim, Sohyun, Hyemin Lee, Hyewon Choi, Kee-Youn Yoo, et Hyunsik Yoon. 2022. « Investigation on Photopolymerization of PEGDA to Fabricate High-Aspect-Ratio Microneedles ». *RSC Advances* 12 (16): 9550-55.
<https://doi.org/10.1039/D2RA00189F>.
- Kimura, Fumiko, Tsunehisa Kimura, Moritaka Tamura, Asako Hirai, Masaya Ikuno, et Fumitaka Horii. 2005. « Magnetic Alignment of the Chiral Nematic Phase of a Cellulose Microfibril Suspension ». *Langmuir* 21 (5): 2034-37.
<https://doi.org/10.1021/la0475728>.
- Klemm, Dieter, Friederike Kramer, Sebastian Moritz, Tom Lindström, Mikael Ankerfors, Derek Gray, et Annie Dorris. 2011. « Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials ». *Angewandte Chemie International Edition* 50 (24): 5438-66.
<https://doi.org/10.1002/anie.201001273>.
- Klemm, Dieter, B Philip, T Heinze, U Heinze, et W Wagenknecht. 1998. « Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1: General principles & Analytical Methods ». In . Wiley.
- Klockars, Konrad W., Luiz G. Greca, Johanna Majoinen, Karl Mihhels, Orlando J. Rojas, et Blaise L. Tardy. 2023. « Drying stresses in cellulose nanocrystal coatings: Impact of molecular and macromolecular additives ». *Carbohydrate Polymers* 303 (mars):120465. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120465>.
- Ko, Sung Won, Juan Paolo E. Soriano, Afeesh Rajan Unnithan, Ji Yeon Lee, Chan Hee Park, et Cheol Sang Kim. 2018. « Development of bioactive cellulose nanocrystals derived from dominant cellulose polymorphs I and II from *Capsosiphon Fulvescens* for biomedical applications ». *International Journal of Biological Macromolecules, Biological Macromolecules for Delivery, Imaging & Therapy (BMDIT-2018)*, 110 (avril):531-39. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.047>.
- Kocaman, Ceren, Emre Bukusoglu, et P. Zeynep Culfaz-Emecen. 2021. « Controlling Ultrafiltration Membrane Rejection via Shear-Aligned Deposition of Cellulose Nanocrystals from Aqueous Suspensions ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 13 (30): 36548-57. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c09815>.
- Koczkur, Kallum M., Stefanos Mourdikoudis, Lakshminarayana Polavarapu, et Sara E. Skrabalak. 2015. « Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Nanoparticle Synthesis ». *Dalton Transactions* 44 (41): 17883-905. <https://doi.org/10.1039/C5DT02964C>.
- Kopčilová, Martina, Jitka Hubáčková, Jan Růžička, Marie Dvořáčková, Markéta Julinová, Marek Koutný, Miroslava Tomalová, Pavol Alexy, Peter Bugaj, et Jaroslav Filip. 2013. « Biodegradability and Mechanical Properties of Poly(Vinyl Alcohol)-Based Blend Plastics Prepared Through Extrusion Method ». *Journal of Polymers and the Environment* 21 (1): 88-94. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0520-8>.
- Kurakula, Mallesh, et Koteswara Rao G.S.N. 2020. « Moving Polyvinyl Pyrrolidone Electrospun Nanofibers and Bioprinted Scaffolds toward Multidisciplinary Biomedical Applications ». *European Polymer Journal* 136 (août):109919. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109919>.
- Kurakula, Mallesh, et G. S. N. Koteswara Rao. 2020. « Pharmaceutical Assessment of Polyvinylpyrrolidone (PVP): As Excipient from Conventional to Controlled Delivery Systems with a Spotlight on COVID-19 Inhibition ». *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 60 (décembre):102046. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102046>.

- Kvien, I., et K. Oksman. 2007. « Orientation of Cellulose Nanowhiskers in Polyvinyl Alcohol ». *Applied Physics A* 87 (4): 641-43. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-3882-3>.
- Le Duigou, Antoine, Johnny Beaugrand, et Mickael Castro. 2017. « Compréhension des mécanismes d'actionneur des pommes de pin pour améliorer les performances des biocomposites hygromorphes ». In *Journées Nationales sur les Composites 2017*. 77455 Champs-sur-Marne, France: École des Ponts ParisTech (ENPC). <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01623672>.
- Le Duigou, Antoine, Vincent Keryvin, Johnny Beaugrand, Miguel Pernes, Fabrizio Scarpa, et Mickael Castro. 2019. « Humidity responsive actuation of bioinspired hygromorph biocomposites (HBC) for adaptive structures ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 116 (janvier):36-45. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.10.018>.
- Le Neindre, Bernard, et Patrick Cancouët. 2015. « Liste des polymères synthétiques utilisés en cosmétique ». *Formulation*, août. <https://doi.org/10.51257/a-v1-j2191>.
- Lee, H. V., S. B. A. Hamid, et S. K. Zain. 2014. « Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process ». Review Article. *The Scientific World Journal*. Hindawi. 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/631013>.
- Lee, Sin-Doo. 1987. « A numerical investigation of nematic ordering based on a simple hard-rod model ». *The Journal of Chemical Physics* 87 (8): 4972-74. <https://doi.org/10.1063/1.452811>.
- Leforestier, A., et F. Livolant. 1993. « Supramolecular Ordering of DNA in the Cholesteric Liquid Crystalline Phase: An Ultrastructural Study ». *Biophysical Journal* 65 (1): 56-72. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(93\)81063-4](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(93)81063-4).
- Lekkerkerker, H. N. W., et G. J. Vroege. 2013. « Liquid crystal phase transitions in suspensions of mineral colloids: new life from old roots ». *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 371 (1988): 20120263. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0263>.
- Lendlein, A, et R Langer. 2002. « Biodegradable, Elastic Shape-Memory Polymers for Potential Biomedical Applications | Science ». *Science* 293(5573):1673-76. <https://doi.org/10.1126/science.1066102>.
- L. Holt, Benjamin, Simeon D. Stoyanov, Eddie Pelan, et Vesselin N. Paunov. 2010. « Novel Anisotropic Materials from Functionalised Colloidal Cellulose and Cellulose Derivatives ». *Journal of Materials Chemistry* 20 (45): 10058-70. <https://doi.org/10.1039/C0JM01022G>.
- Li, Zhangkang, Dawei Wang, Huiyu Bai, Shengwen Zhang, Piming Ma, et Weifu Dong. 2020. « Photo-Crosslinking Strategy Constructs Adhesive, Superabsorbent, and Tough PVA-Based Hydrogel through Controlling the Balance of Cohesion and Adhesion ». *Macromolecular Materials and Engineering* 305 (1): 1900623. <https://doi.org/10.1002/mame.201900623>.
- Lin, Maoqi, Vikram Singh Raghuvanshi, Christine Browne, George P. Simon, et Gil Garnier. 2021. « Modulating transparency and colour of cellulose nanocrystal composite films by varying polymer molecular weight ». *Journal of Colloid and Interface Science* 584 (février):216-24. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.123>.
- Lin, Ning, Jin Huang, et Alain Dufresne. 2012. « Preparation, Properties and Applications of Polysaccharide Nanocrystals in Advanced Functional Nanomaterials: A Review ». *Nanoscale* 4 (11): 3274-94. <https://doi.org/10.1039/C2NR30260H>.

- Lindner, P. (Peter), et T Zemb. 2002. « Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter ». <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130000796041857408>.
- Liu, Ying-Hong, Thuc H Dam, et Paul Pantano. 2000. « A pH-Sensitive Nanotip Array Imaging Sensor ». *Analytica Chimica Acta*, 11.
- Loginov, Maksym, Floriane Doudiès, Nicolas Hengl, Mohamed Karrouch, Nadine Leconte, Fabienne Garnier-Lambrouin, Javier Pérez, Frédéric Pignon, et Geneviève Gésan-Guiziou. 2021. « On the reversibility of membrane fouling by deposits produced during crossflow ultrafiltration of casein micelle suspensions ». *Journal of Membrane Science* 630 (juillet):119289. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119289>.
- Loginov, Maksym, Floriane Doudiès, Nicolas Hengl, Frédéric Pignon, et Geneviève Gésan-Guiziou. 2020. « Influence of membrane resistance on swelling and removal of colloidal filter cake after filtration pressure release ». *Journal of Membrane Science* 595 (février):117498. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117498>.
- Lombardo, Salvatore, et Wim Thielemans. 2019. « Thermodynamics of Adsorption on Nanocellulose Surfaces ». *Cellulose* 26 (1): 249-79. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-02239-2>.
- Lopérgolo, Lilian C, Ademar B Lugão, et Luiz H Catalani. 2003. « Direct UV Photocrosslinking of Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone) (PVP) to Produce Hydrogels ». *Polymer* 44 (20): 6217-22. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00686-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00686-4).
- Macosko, C.W. 1994. « Rheology Principles ». *Measurements and Applications*. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1573387449190639744>.
- Majoinen, Johanna, Eero Kontturi, Olli Ikkala, et Derek G. Gray. 2012. « SEM Imaging of Chiral Nematic Films Cast from Cellulose Nanocrystal Suspensions ». *Cellulose* 19 (5): 1599-1605. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9733-1>.
- Mandin, Samuel, Lorenzo Metilli, Mohamed Karrouch, C. Lancelon-Pin, Jean-Luc Putaux, William Chèvremont, Erwan Paineau, Nicolas Hengl, Bruno Jean, et Frédéric Pignon. 2024. « Chiral nematic nanocomposites with pitch gradient elaborated by filtration and ultraviolet curing of cellulose nanocrystal suspensions ». *Carbohydrate Polymers*, avril, 122162. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.122162>.
- Mandin, Samuel, Samuel Moreau, Malika Talantikite, Bruno Novalès, Jean-Eudes Maigret, Bernard Cathala, et Céline Moreau. 2021. « Cellulose Nanofibrils/Xyloglucan Bio-Based Aerogels with Shape Recovery ». *Gels* 7 (1): 5. <https://doi.org/10.3390/gels7010005>.
- Marchessault, R. H., F. F. Morehead, et N. M. Walter. 1959. « Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides ». *Nature* 184 (4686): 632-33. <https://doi.org/10.1038/184632a0>.
- Martin, Clélia. 2015. « Films multicouches à base de nanocristaux de cellulose : relation entre structure et propriétés mécaniques et/ou optiques ». These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE). <https://www.theses.fr/2015GREAS021>.
- Martínez-Sanz, Marta, Amparo Lopez-Rubio, et Jose M. Lagaron. 2011. « Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers ». *Carbohydrate Polymers* 85 (1): 228-36. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.02.021>.
- Mashkour, Mahdi, Tsunehisa Kimura, Fumiko Kimura, Mehrdad Mashkour, et Mehdi Tajvidi. 2014. « Tunable Self-Assembly of Cellulose Nanowhiskers and Polyvinyl

- Alcohol Chains Induced by Surface Tension Torque ». *Biomacromolecules* 15 (1): 60-65. <https://doi.org/10.1021/bm401287s>.
- Merindol, Rémi, Seydina Diabang, Randy Mujica, Vincent Le Houerou, Thierry Roland, Christian Gauthier, Gero Decher, et Olivier Felix. 2020. « Assembly of Anisotropic Nanocellulose Films Stronger than the Original Tree ». *ACS Nano* 14 (12): 16525-34. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01372>.
- Metilli, Lorenzo, Héloïse Ugo, William Chèvremont, Cyril Picard, et Frédéric Pignon. 2023. « Self-Supported MOF/Cellulose-Nanocrystals Materials Designed from Ultrafiltration ». *Soft Matter* 19 (42): 8228-39. <https://doi.org/10.1039/D3SM00798G>.
- Michaels, A. S., et H. J. Bixler. 1968. « Membrane permeation: theory and practice. » *Progress in separation and Purification*, 1, , 143-86.
- Missoum, Karim, Mohamed Naceur Belgacem, et Julien Bras. 2013. « Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review ». *Materials* 6 (5): 1745-66. <https://doi.org/10.3390/ma6051745>.
- Mu, Ruojun, Xin Hong, Yongsheng Ni, Yuanzhao Li, Jie Pang, Qi Wang, Jianbo Xiao, et Yafeng Zheng. 2019. « Recent Trends and Applications of Cellulose Nanocrystals in Food Industry ». *Trends in Food Science & Technology* 93 (novembre):136-44. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.013>.
- Mühlebach, A., B. Müller, C. Pharisa, M. Hofmann, B. Seiferling, et D. Guerry. 1997. « New Water-Soluble Photo Crosslinkable Polymers Based on Modified Poly(Vinyl Alcohol) ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 35 (16): 3603-11. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19971130\)35:16<3603::AID-POLA28>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19971130)35:16<3603::AID-POLA28>3.0.CO;2-I).
- Munier, Pierre, Korneliya Gordeyeva, Lennart Bergström, et Andreas B. Fall. 2016. « Directional Freezing of Nanocellulose Dispersions Aligns the Rod-Like Particles and Produces Low-Density and Robust Particle Networks ». *Biomacromolecules* 17 (5): 1875-81. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00304>.
- Muthig, M., S. Prévost, R. Orglmeister, et M. Gradzielski. 2013. « SASSET: A Program for Series Analysis of Small-Angle Scattering Data ». *Journal of Applied Crystallography* 46 (4): 1187-95. <https://doi.org/10.1107/S0021889813016658>.
- Nair, Bindu. 1998. « Final Report On the Safety Assessment of Polyvinylpyrrolidone (PVP) ». *International Journal of Toxicology* 17 (4_suppl): 95-130. <https://doi.org/10.1177/109158189801700408>.
- Nair, Sandeep S., JY Zhu, Yulin Deng, et Arthur J. Ragauskas. 2014. « High Performance Green Barriers Based on Nanocellulose ». *Sustainable Chemical Processes* 2 (1): 23. <https://doi.org/10.1186/s40508-014-0023-0>.
- Nam, Changwoo, Jongsun Yoon, Sang A Ryu, Chang-Hyung Choi, et Hyomin Lee. 2018. « Water and Oil Insoluble PEGDA-Based Microcapsule: Biocompatible and Multicomponent Encapsulation ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 10 (47): 40366-71. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16876>.
- Nam, S, H Jeon, S Kim, J Jang, C Yang, et C Park. 2009. « An Inkjet-Printed Passivation Layer Based on a Photocrosslinkable Polymer for Long-Term Stable Pentacene Field-Effect Transistors ». *Organic Electronics* 10 (1): 67-72. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2008.10.009>.
- Narayanan, Theyencheri. 2008. « Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering ». *Soft Matter Characterization*, 899-952. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4465-6_17.
- Narayanan, Theyencheri, Michael Sztucki, Thomas Zinn, Jérôme Kieffer, Alejandro Homs-Puron, Jacques Gorini, Pierre Van Vaerenbergh, et Peter Boesecke. 2022.

- « Performance of the Time-Resolved Ultra-Small-Angle X-Ray Scattering Beamline with the Extremely Brilliant Source ». *Journal of Applied Crystallography* 55 (1): 98-111. <https://doi.org/10.1107/S1600576721012693>.
- Navard, Patrick. 2014. « Les cristaux liquides polymères et leur rhéologie ». *Rhéologie* 26:1.
- Navi, Parviz, et Frédéric Heger. 2005. *Comportement thermo-hydrromécanique du bois: applications technologiques et dans les structures*. PPUR presses polytechniques.
- Nechyporchuk, Oleksandr, Mohamed Naceur Belgacem, et Julien Bras. 2016. « Production of Cellulose Nanofibrils: A Review of Recent Advances ». *Industrial Crops and Products* 93 (décembre):2-25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>.
- Nemir, Stephanie, Heather N. Hayenga, et Jennifer L. West. 2010. « PEGDA Hydrogels with Patterned Elasticity: Novel Tools for the Study of Cell Response to Substrate Rigidity ». *Biotechnology and Bioengineering* 105 (3): 636-44. <https://doi.org/10.1002/bit.22574>.
- Nguyen, Son T., Jingduo Feng, Shao Kai Ng, Janet P.W. Wong, Vincent B.C. Tan, et Hai M. Duong. 2014. « Advanced Thermal Insulation and Absorption Properties of Recycled Cellulose Aerogels ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 445 (mars):128-34. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.015>.
- Niedźwiedź, Malwina J., Gokhan Demirci, Nina Kantor-Malujdy, et Mirosława El Fray. 2023. « Influence of Photoinitiator Type and Curing Conditions on the Photocuring of Soft Polymer Network ». *Materials* 16 (23): 7348. <https://doi.org/10.3390/ma16237348>.
- Nishiyama, Yoshiharu, Kuga Shigenori, Wada Masahisa, et Okano Takeshi. 1997. « Cellulose Microcrystal Film of High Uniaxial Orientation ». *Macromolecules* 30 (20): 6395-97. <https://doi.org/10.1021/ma970503y>.
- Nogi, Masaya, Shinichiro Iwamoto, Antonio Norio Nakagaito, et Hiroyuki Yano. 2009. « Optically Transparent Nanofiber Paper ». *Advanced Materials* 21 (16): 1595-98. <https://doi.org/10.1002/adma.200803174>.
- Nuruddin, Md, Reaz A. Chowdhury, Ryan Szeto, John A. Howarter, Kendra A. Erk, Caroline R. Szczepanski, et Jeffrey P. Youngblood. 2021. « Structure–Property Relationship of Cellulose Nanocrystal–Polyvinyl Alcohol Thin Films for High Barrier Coating Applications ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 13 (10): 12472-82. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21525>.
- Onsager, Lars. 1949. « The Effects Of Shape On the Interaction Of Colloidal particules », n° 51, 627.
- Orts, W. J., L. Godbout, R. H. Marchessault, et J.-F. Revol. 1998. « Enhanced Ordering of Liquid Crystalline Suspensions of Cellulose Microfibrils: A Small Angle Neutron Scattering Study ». *Macromolecules* 31 (17): 5717-25. <https://doi.org/10.1021/ma9711452>.
- Padmavathi, N. Ch., et P. R. Chatterji. 1996. « Structural Characteristics and Swelling Behavior of Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate Hydrogels ». *Macromolecules* 29 (6): 1976-79. <https://doi.org/10.1021/ma950827r>.
- Paineau, Erwan, Marie-Eve M. Krapf, Mohamed-Salah Amara, Natalia V. Matskova, Ivan Dozov, Stéphan Rouzière, Antoine Thill, Pascale Launois, et Patrick Davidson. 2016. « A Liquid-Crystalline Hexagonal Columnar Phase in Highly-Dilute Suspensions of Imogolite Nanotubes ». *Nature Communications* 7 (1): 10271. <https://doi.org/10.1038/ncomms10271>.

- Paineau, Erwan, Geoffrey Monet, Véronique Peyre, Claire Goldmann, Stéphan Rouzière, et Pascale Launois. 2019. « Colloidal Stability of Imogolite Nanotube Dispersions: A Phase Diagram Study ». *Langmuir* 35 (38): 12451-59. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01922>.
- Panda, H. 2000. *Herbal Cosmetics Hand Book*. National Institute Of Industrial Re.
- Park, Ji Hyun, JungHyun Noh, Christina Schütz, German Salazar-Alvarez, Giusy Scalia, Lennart Bergström, et Jan P. F. Lagerwall. 2014. « Macroscopic Control of Helix Orientation in Films Dried from Cholesteric Liquid-Crystalline Cellulose Nanocrystal Suspensions ». *ChemPhysChem* 15 (7): 1477-84. <https://doi.org/10.1002/cphc.201400062>.
- Parker, Richard M., Bruno Frka-Petescic, Giulia Guidetti, Gen Kamita, Gioele Consani, Chris Abell, et Silvia Vignolini. 2016. « Hierarchical Self-Assembly of Cellulose Nanocrystals in a Confined Geometry ». *ACS Nano* 10 (9): 8443-49. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b03355>.
- Parton, Thomas G., Richard M. Parker, Gea T. van de Kerkhof, Aurimas Narkevicius, Johannes S. Haataja, Bruno Frka-Petescic, et Silvia Vignolini. 2022. « Chiral Self-Assembly of Cellulose Nanocrystals Is Driven by Crystallite Bundles ». *Nature Communications* 13 (1): 2657. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30226-6>.
- Pelrine, Ron, Roy Kornbluh, Qibing Pei, et Jose Joseph. 2000. « High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100% ». *Science* 287 (5454): 836-39. <https://doi.org/10.1126/science.287.5454.836>.
- Peng, B. L., N. Dhar, H. L. Liu, et K. C. Tam. 2011. « Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and Its Derivatives: A Nanotechnology Perspective ». *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 89 (5): 1191-1206. <https://doi.org/10.1002/cjce.20554>.
- Peng, Na, Da Huang, Chen Gong, Yixiang Wang, Jinping Zhou, et Chunyu Chang. 2020. « Controlled Arrangement of Nanocellulose in Polymeric Matrix: From Reinforcement to Functionality ». *ACS Nano* 14 (12): 16169-79. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.0c08906>.
- Pettolino, Filomena A., Cherie Walsh, Geoffrey B. Fincher, et Antony Bacic. 2012. « Determining the Polysaccharide Composition of Plant Cell Walls ». *Nature Protocols* 7 (9): 1590-1607. <https://doi.org/10.1038/nprot.2012.081>.
- Pignon, Frédéric, M. Abyan, C. David, Albert Magnin, et Michael Sztucki. 2012. « In Situ Characterization by SAXS of Concentration Polarization Layers during Cross-Flow Ultrafiltration of Laponite Dispersions ». *Langmuir* 28 (2): 1083-94. <https://doi.org/10.1021/la201492z>.
- Pignon, Frédéric, Ayse Alemdar, Albert Magnin, et Theyencheri Narayanan. 2003. « Small-Angle X-ray Scattering Studies of Fe-Montmorillonite Deposits during Ultrafiltration in a Magnetic Field ». *Langmuir* 19 (21): 8638-45. <https://doi.org/10.1021/la030020p>.
- Pignon, Frédéric, G. Belina, Theyencheri Narayanan, X. Paubel, Albert Magnin, et Geneviève Gésan-Guiziou. 2004. « Structure and rheological behavior of casein micelle suspensions during ultrafiltration process ». *The Journal of Chemical Physics* 121 (16): 8138-46. <https://doi.org/10.1063/1.1800931>.
- Pignon, Frédéric, Mathilde Challamel, Antoine De Geyer, Mohamad Elchamaa, Enrico F. Semeraro, Nicolas Hengl, Bruno Jean, et al. 2021. « Breakdown and Buildup Mechanisms of Cellulose Nanocrystal Suspensions under Shear and upon Relaxation Probed by SAXS and SALS ». *Carbohydrate Polymers* 260 (mai):117751. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117751>.

- Pignon, Frédéric, Emilie Guilbert, Samuel Mandin, Nicolas Hengl, Mohamed Karrouch, Bruno Jean, Jean-Luc Putaux, Thomas Gibaud, Sebastien Manneville, et Theyencheri Narayanan. 2024. « Orthotropic organization of a cellulose nanocrystal suspension realized via the combined action of frontal ultrafiltration and ultrasound as revealed by in situ SAXS ». *Journal of Colloid and Interface Science* 659 (avril):914-25. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.12.164>.
- Poppinga, Simon, Cordt Zollfrank, Oswald Prucker, Jürgen Rühle, Achim Menges, Tiffany Cheng, et Thomas Speck. 2018. « Toward a New Generation of Smart Biomimetic Actuators for Architecture ». *Advanced Materials* 30 (19): 1703653. <https://doi.org/10.1002/adma.201703653>.
- Qiu, Kaiyan, et Anil N. Netravali. 2013. « A Composting Study of Membrane-Like Polyvinyl Alcohol Based Resins and Nanocomposites ». *Journal of Polymers and the Environment* 21 (3): 658-74. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0584-0>.
- Rafayelyan, Mushegh, Gonzague Agez, et Etienne Brasselet. 2017. « Ultrabroadband gradient-pitch Bragg-Berry mirrors ». *Physical Review A* 96 (4): 043862. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.96.043862>.
- Reichert, Steffen, Achim Menges, et David Correa. 2015. « Meteorosensitive Architecture: Biomimetic Building Skins Based on Materially Embedded and Hygroscopically Enabled Responsiveness ». *Computer-Aided Design, Material Ecology*, 60 (mars):50-69. <https://doi.org/10.1016/j.cad.2014.02.010>.
- Reid, Michael S., Heera S. Marway, Camila Moran-Hidalgo, Marco Villalobos, et Emily D. Cranston. 2017. « Comparison of Polyethylene Glycol Adsorption to Nanocellulose versus Fumed Silica in Water ». *Cellulose* 24 (11): 4743-57. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1482-8>.
- Reising, Alexander B., Robert J. Moon, et Jeffrey P. Youngblood. 2012. « Effect of Particle Alignment on Mechanical Properties of Neat Cellulose Nanocrystal Films ». *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes: Volume 2, Number 6, 2012; Pp. 32-41*. 2 (6): 32-41.
- Revol, Jean-François, H. Bradford, Julie Giasson, Robert Henry Marchessault, et Derek G. Gray. 1992. « Helicoidal Self-Ordering of Cellulose Microfibrils in Aqueous Suspension ». *International Journal of Biological Macromolecules* 14 (3): 170-72. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(05\)80008-X](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(05)80008-X).
- Revol, Jean-François, Louis Godbout, Xue-Min Dong, Derek G. Gray, Henri Chanzy, et Georg Maret. 1994. « Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation ». *Liquid Crystals* 16 (1): 127-34. <https://doi.org/10.1080/02678299408036525>.
- Revol, Jean-François, et Robert Henry Marchessault. 1993. « In vitro chiral nematic ordering of chitin crystallites ». *International Journal of Biological Macromolecules* 15 (6): 329-35. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(93\)90049-R](https://doi.org/10.1016/0141-8130(93)90049-R).
- Rey, Candice. 2017. « Conditions hydrodynamiques et organisation structurale dans le dépôt formé lors de l'ultrafiltration tangentielle: application à la bioraffinerie ».
- Rey, Candice, Nicolas Hengl, Stéphane Baup, Mohamed Karrouch, Alain Dufresne, Henda Djeridi, Rajeev Dattani, et Frédéric Pignon. 2019. « Velocity, Stress and Concentration Fields Revealed by Micro-PIV and SAXS within Concentration Polarization Layers during Cross-Flow Ultrafiltration of Colloidal Laponite Clay Suspensions ». *Journal of Membrane Science* 578 (mai):69-84. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.019>.
- Rey, Candice, Nicolas Hengl, Stéphane Baup, Mohamed Karrouch, Erwan Gicquel, Alain Dufresne, Henda Djeridi, Rajeev Dattani, Yao Jin, et Frédéric Pignon. 2019.


- « Structure, Rheological Behavior, and in Situ Local Flow Fields of Cellulose Nanocrystal Dispersions during Cross-Flow Ultrafiltration ». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7 (12): 10679-89. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01333>.
- Rosiak, J., J. Olejniczak, et W. Pękala. 1990. « Fast Reaction of Irradiated Polymers—I. Crosslinking and Degradation of Polyvinylpyrrolidone ». *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 36 (6): 747-55. [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(90\)90173-F](https://doi.org/10.1016/1359-0197(90)90173-F).
- Rozenberg, L. 2013. *High-Intensity Ultrasonic Fields*. Springer Science & Business Media.
- Sachs, C., H. Fabritius, et D. Raabe. 2006. « Hardness and Elastic Properties of Dehydrated Cuticle from the Lobster *Homarus Americanus* Obtained by Nanoindentation ». *Journal of Materials Research* 21 (8): 1987-95. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0241>.
- Sacui, Iulia A., Ryan C. Nieuwendaal, Daniel J. Burnett, Stephan J. Stranick, Mehdi Jorfi, Christoph Weder, E. Johan Foster, Richard T. Olsson, et Jeffery W. Gilman. 2014. « Comparison of the Properties of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Isolated from Bacteria, Tunicate, and Wood Processed Using Acid, Enzymatic, Mechanical, and Oxidative Methods ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (9): 6127-38. <https://doi.org/10.1021/am500359f>.
- Saelices, Clara Jimenez. 2016. « Développement de matériaux super-isolants thermiques à partir de nano-fibres de cellulose ». Phdthesis, Université de Bretagne Sud. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01498436>.
- Saito, Tsuguyuki, Yoshiharu Nishiyama, Jean-Luc Putaux, Michel Vignon, et Akira Isogai. 2006. « Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose | Biomacromolecules ». 15 avril 2006. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm060154s>.
- Salimi, Sina, Rahmat Sotudeh-Gharebagh, Reza Zarghami, Siok Yee Chan, et Kah Hay Yuen. 2019. « Production of Nanocellulose and Its Applications in Drug Delivery: A Critical Review ». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7 (19): 15800-827. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02744>.
- Sangermano, Marco, Nicolò Razza, et James Vincent Crivello. 2014. « Cationic UV-Curing: Technology and Applications ». *Macromolecular Materials and Engineering* 299 (7): 775-93. <https://doi.org/10.1002/mame.201300349>.
- Schütz, Christina, Michael Agthe, Andreas B. Fall, Korneliya Gordeyeva, Valentina Guccini, Michaela Salajková, Tomás S. Plivelic, Jan P. F. Lagerwall, German Salazar-Alvarez, et Lennart Bergström. 2015. « Rod Packing in Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal Dispersions Studied by Small-Angle X-ray Scattering and Laser Diffraction ». *Langmuir* 31 (23): 6507-13. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00924>.
- Schütz, Christina, Johanna R. Bruckner, Camila Honorato-Rios, Zornitza Tosheva, Manos Anyfantakis, et Jan P. F. Lagerwall. 2020. « From Equilibrium Liquid Crystal Formation and Kinetic Arrest to Photonic Bandgap Films Using Suspensions of Cellulose Nanocrystals ». *Crystals* 10 (3): 199. <https://doi.org/10.3390/cryst10030199>.
- Schütz, Christina, Jonas Van Rie, Samuel Eyley, Alican Gençer, Hans van Gorp, Sabine Rosenfeldt, Kyongok Kang, et Wim Thielemans. 2018. « Effect of Source on the Properties and Behavior of Cellulose Nanocrystal Suspensions ». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (7): 8317-24. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00334>.

- Seidlits, Stephanie K., Zin Z. Khaing, Rebecca R. Petersen, Jonathan D. Nickels, Jennifer E. Vanscoy, Jason B. Shear, et Christine E. Schmidt. 2010. « The Effects of Hyaluronic Acid Hydrogels with Tunable Mechanical Properties on Neural Progenitor Cell Differentiation ». *Biomaterials* 31 (14): 3930-40. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.125>.
- Semeraro, Enrico F., Nicolas Hengl, Mohamed Karrouch, Laurent J. Michot, Erwan Paineau, Bruno Jean, Jean-Luc Putaux, Christine Lancelon-Pin, Lewis Sharpnack, et Frédéric Pignon. 2020. « Layered Organization of Anisometric Cellulose Nanocrystals and Beidellite Clay Particles Accumulated near the Membrane Surface during Cross-Flow Ultrafiltration: In Situ SAXS and Ex Situ SEM/WAXD Characterization ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 584 (janvier):124030. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124030>.
- Shafeiei-Sabet, Sadaf, Wadood Y. Hamad, et Savvas G. Hatzikiriakos. 2013. « Influence of Degree of Sulfation on the Rheology of Cellulose Nanocrystal Suspensions ». *Rheologica Acta* 52 (8): 741-51. <https://doi.org/10.1007/s00397-013-0722-6>.
- Shindo, Yoichi, Masatoshi Hasegawa, Junichi Kawanobe, et Kazuo Inoue. 2001. « Water Resistance of Photosensitive Poly(Vinyl Alcohol) Films ». *Journal of Photopolymer Science and Technology* 14 (2): 293-94. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.14.293>.
- Shindo, Yoichi, Naoya Katagiri, Toichi Ebisuno, Masatoshi Hasegawa, et Miyuki Mitsuda. 1996. « Network Formation and Swelling Behavior of Photosensitive Poly(Vinyl Alcohol) Gels Prepared by Photogenerated Crosslinking ». *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 240 (1): 231-39. <https://doi.org/10.1002/apmc.1996.052400122>.
- Shindo, Yoichi, Sayoko Morikawa, Masatoshi Hasegawa, Tokuko Sugimura, et Daisaku Adachi. 1995. « Photocrosslinking Reaction and Dynamic Viscoelastic Properties of Photosensitive Poly(Vinyl Alcohol) ». *Journal of Photopolymer Science and Technology* 8 (1): 125-28. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.8.125>.
- Shindo, Yoichi, Yusuke Yamada, Junichi Kawanobe, et Kazuo Inoue. 2002. « Reactivities and Thermal Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinyl-b-acrylic acid) with Pendant Styrylpyridinium Groups ». *Journal of Photopolymer Science and Technology* 15 (1): 153-57. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.15.153>.
- Shirato, Mompei, Tsutomu Aragaki, et Eiji Iritani. 1979. « Blocking Filtration Laws for Filtration of Power-Law Non-Newtonian Fluids ». *Journal of Chemical Engineering of Japan* 12 (2): 162-64. <https://doi.org/10.1252/jcej.12.162>.
- Silva, Cristiana R., Pedro S. Babo, Maurizio Gulino, Lígia Costa, Joaquim M. Oliveira, Joana Silva-Correia, Rui M. A. Domingues, Rui L. Reis, et Manuela E. Gomes. 2018. « Injectable and Tunable Hyaluronic Acid Hydrogels Releasing Chemotactic and Angiogenic Growth Factors for Endodontic Regeneration ». *Acta Biomaterialia* 77 (septembre):155-71. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.07.035>.
- Sticklen, Mariam B. 2008. « Plant Genetic Engineering for Biofuel Production: Towards Affordable Cellulosic Ethanol ». *Nature Reviews Genetics* 9 (6): 433-43. <https://doi.org/10.1038/nrg2336>.
- Stroobants, A., H. N. W. Lekkerkerker, et T. Odijk. 1986. « Effect of Electrostatic Interaction on the Liquid Crystal Phase Transition in Solutions of Rodlike Polyelectrolytes ». *Macromolecules* 19 (8): 2232-38. <https://doi.org/10.1021/ma00162a020>.
- Strzelecka, Teresa E., Michael W. Davidson, et Randolph L. Rill. 1988. « Multiple Liquid Crystal Phases of DNA at High Concentrations ». *Nature* 331 (6155): 457-60. <https://doi.org/10.1038/331457a0>.


- Sun, Qiyao, Viviane Lutz-Bueno, Jiangtao Zhou, Ye Yuan, et Peter Fischer. 2022. « Polymer Induced Liquid Crystal Phase Behavior of Cellulose Nanocrystal Dispersions ». *Nanoscale Advances* 4 (22): 4863-70. <https://doi.org/10.1039/D2NA00303A>.
- Syverud, Kristin, et Per Stenius. 2008. « Strength and Barrier Properties of MFC Films ». *Cellulose* 16 (1): 75. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9244-2>.
- Sztucki, Michael. 2021. « SAXSutilities2: A Graphical User Interface for Processing and Analysis of Small-Angle X-Ray Scattering Data ». Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.5825707>.
- Tang, Qiang, et Junhui Hu. 2015. « Diversity of acoustic streaming in a rectangular acoustofluidic field ». *Ultrasonics* 58 (avril):27-34. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.11.015>.
- Teodorescu, Mirela, Maria Bercea, et Simona Morariu. 2019. « Biomaterials of PVA and PVP in Medical and Pharmaceutical Applications: Perspectives and Challenges ». *Biotechnology Advances* 37 (1): 109-31. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.008>.
- Tessmar, Joerg K., et Achim M. Göpferich. 2007. « Matrices and Scaffolds for Protein Delivery in Tissue Engineering ». *Advanced Drug Delivery Reviews* 59 (4-5): 274-91. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2007.03.020>.
- Timell, T. E. 1967. « Recent Progress in the Chemistry of Wood Hemicelluloses ». *Wood Science and Technology* 1 (1): 45-70. <https://doi.org/10.1007/BF00592255>.
- Tracey, Eve M., et Robert H. Davis. 1994. « Protein Fouling of Track-Etched Polycarbonate Microfiltration Membranes ». *Journal of Colloid and Interface Science* 167 (1): 104-16. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1338>.
- Trache, Djalal, M. Hazwan Hussin, M. K. Mohamad Haafiz, et Vijay Kumar Thakur. 2017. « Recent Progress in Cellulose Nanocrystals: Sources and Production ». *Nanoscale* 9 (5): 1763-86. <https://doi.org/10.1039/C6NR09494E>.
- Tuinier, Remco. 2011. « Colloids and the Depletion Interaction ».
- Tyson, Robert K., et Benjamin West Frazier. 2022. *Principles of Adaptive Optics*. 5^e éd. Boca Raton: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003140191>.
- Vanderfleet, Oriana M., Michael S. Reid, Julien Bras, Laurent Heux, Jazmin Godoy-Vargas, Mohan K. R. Panga, et Emily D. Cranston. 2019. « Insight into Thermal Stability of Cellulose Nanocrystals from New Hydrolysis Methods with Acid Blends ». *Cellulose* 26 (1): 507-28. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2175-7>.
- Vanderfleet, Oriana M., Jaclyn Winitsky, Julien Bras, Jazmin Godoy-Vargas, Valerie Lafitte, et Emily D. Cranston. 2021. « Hydrothermal Treatments of Aqueous Cellulose Nanocrystal Suspensions: Effects on Structure and Surface Charge Content ». *Cellulose* 28 (16): 10239-57. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04187-w>.
- Varner, Joseph E., et Liang-Shiou Lin. 1989. « Plant Cell Wall Architecture ». *Cell* 56 (2): 231-39. [https://doi.org/10.1016/0092-8674\(89\)90896-9](https://doi.org/10.1016/0092-8674(89)90896-9).
- Viguié-Simon, Anne. 1999. « Contribution a l'étude de l'ultrafiltration en presence d'un champ ultrasonore basse frequence ». These de doctorat, Rennes 1. <https://www.theses.fr/1999REN10163>.
- Vitale, Alessandra, Matthew G. Hennessy, Omar K. Matar, et João T. Cabral. 2015. « A Unified Approach for Patterning via Frontal Photopolymerization ». *Advanced Materials* 27 (40): 6118-24. <https://doi.org/10.1002/adma.201502607>.
- Voisin, Hugo, Adèle Vasse, Estelle Bonnin, Fabrice Cousin, et Isabelle Capron. 2023. « Tuning of the Chiral Nematic Phase of Cellulose Nanocrystals by the Adsorption of a Short Polymer on Their Surface ». *Cellulose* 30 (13): 8299-8309. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05385-4>.

- Vroege, G. J., D. M. E. Thies-Weesie, A. V. Petukhov, B. J. Lemaire, et P. Davidson. 2006. « Smectic Liquid-Crystalline Order in Suspensions of Highly Polydisperse Goethite Nanorods ». *Advanced Materials* 18 (19): 2565-68. <https://doi.org/10.1002/adma.200601112>.
- Wagberg, Lars, Lars Winter, Lars Odberg, et Tom Lindstrom. 1987. « On the Charge Stoichiometry upon Adsorption of a Cationic Polyelectrolyte on Cellulosic Materials ». *Colloids and Surfaces* 27 (1-3): 163-73. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(87\)80335-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(87)80335-9).
- Wagner, Norman J., et John F. Brady. 2009. « Shear thickening in colloidal dispersions ». *Physics Today* 62 (10): 27-32. <https://doi.org/10.1063/1.3248476>.
- Wang, Baochun, et Andreas Walther. 2015. « Self-Assembled, Iridescent, Crustacean-Mimetic Nanocomposites with Tailored Periodicity and Layered Cuticular Structure ». *ACS Nano* 9 (11): 10637-46. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05074>.
- Wang, Hui, Haishun Du, Kun Liu, Huayu Liu, Ting Xu, Shuya Zhang, Xiaoqian Chen, et al. 2021. « Sustainable preparation of bifunctional cellulose nanocrystals via mixed H₂SO₄/formic acid hydrolysis ». *Carbohydrate Polymers* 266 (août):118107. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118107>.
- Wang, Neng, Enyong Ding, et Rongshi Cheng. 2007. « Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups ». *Polymer* 48 (12): 3486-93. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.03.062>.
- Wang, Pei-Xi, Wadood Y. Hamad, et Mark J. MacLachlan. 2016. « Structure and Transformation of Tactoids in Cellulose Nanocrystal Suspensions ». *Nature Communications* 7 (1): 11515. <https://doi.org/10.1038/ncomms11515>.
- Wang, Zhaolu, Na Li, Lu Zong, et Jianming Zhang. 2019. « Recent advances in vacuum assisted self-assembly of cellulose nanocrystals ». *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 23 (3): 142-48. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.03.001>.
- Wang, Zhaolu, Yuan Yuan, Jian Hu, Jiying Yang, Fan Feng, Yao Yu, Ping Liu, Yongfeng Men, et Jianming Zhang. 2020. « Origin of vacuum-assisted chiral self-assembly of cellulose nanocrystals ». *Carbohydrate Polymers* 245 (octobre):116459. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116459>.
- Wegst, Ulrike G. K., Matthew Schecter, Amalie E. Donius, et Philipp M. Hunger. 2010. « Biomaterials by freeze casting ». *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 368 (1917): 2099-2121. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0014>.
- Wierzbicki, Samuel, Kacper Mielczarek, Monika Topa-Skwarczyńska, Krystian Mokrzyński, Joanna Ortyl, et Szczepan Bednarz. 2021. « Visible Light-Induced Photopolymerization of Deep Eutectic Monomers, Based on Methacrylic Acid and Tetrabutylammonium Salts with Different Anion Structures ». *European Polymer Journal* 161 (décembre):110836. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110836>.
- Wijaya, Christian J., Suryadi Ismadji, Hakun W. Aparamarta, et Setiyo Gunawan. 2019. « Optimization of Cellulose Nanocrystals from Bamboo Shoots Using Response Surface Methodology ». *Heliyon* 5 (11): e02807. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02807>.
- Wiklund, Martin, Roy Green, et Mathias Ohlin. 2012. « Acoustofluidics 14: Applications of Acoustic Streaming in Microfluidic Devices ». *Lab on a Chip* 12 (14): 2438-51. <https://doi.org/10.1039/C2LC40203C>.

- Wohlert, Malin, Tobias Bensselfelt, Lars Wågberg, István Furó, Lars A. Berglund, et Jakob Wohlert. 2022. « Cellulose and the Role of Hydrogen Bonds: Not in Charge of Everything ». *Cellulose* 29 (1): 1-23. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04325-4>.
- Wu, Tianhang, Jiada Li, Juntao Li, Simin Ye, Jie Wei, et Jinbao Guo. 2016. « A Bio-Inspired Cellulose Nanocrystal-Based Nanocomposite Photonic Film with Hyper-Reflection and Humidity-Responsive Actuator Properties ». *Journal of Materials Chemistry C* 4 (41): 9687-96. <https://doi.org/10.1039/C6TC02629J>.
- Wu, Yuan-Hsuan, Ho Bum Park, Teruhiko Kai, Benny D. Freeman, et Douglass S. Kalika. 2010. « Water uptake, transport and structure characterization in poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogels ». *Journal of Membrane Science* 347 (1): 197-208. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.025>.
- Xie, Shaoqu, Xiao Zhang, Michael P. Walcott, et Hongfei Lin. 2018. « Applications of Cellulose Nanocrystals: A Review ». *Engineered Science* Volume 2 (15): 4-16.
- Xu, Yuan, Aleks D. Atrens, et Jason R. Stokes. 2017. « Rheology and microstructure of aqueous suspensions of nanocrystalline cellulose rods ». *Journal of Colloid and Interface Science* 496 (juin):130-40. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.020>.
- Yamaguchi, Yoshikazu, et Charles Kotal. 2000. « Benzoyl-Substituted Ferrocenes: An Attractive New Class of Anionic Photoinitiators ». *Macromolecules* 33 (4): 1152-56. <https://doi.org/10.1021/ma9915982>.
- Yang, Xuan, et Emily D. Cranston. 2014. « Chemically Cross-Linked Cellulose Nanocrystal Aerogels with Shape Recovery and Superabsorbent Properties ». *Chemistry of Materials* 26 (20): 6016-25. <https://doi.org/10.1021/cm502873c>.
- Yano, H., J. Sugiyama, A. N. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsuura, M. Hikita, et K. Handa. 2005. « Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers ». *Advanced Materials* 17 (2): 153-55. <https://doi.org/10.1002/adma.200400597>.
- Yao, Kun, Qijun Meng, Vincent Bulone, et Qi Zhou. 2017. « Flexible and Responsive Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal/Poly(Ethylene Glycol) Composite Films with Uniform and Tunable Structural Color ». *Advanced Materials* 29 (28): 1701323. <https://doi.org/10.1002/adma.201701323>.
- Yi, Jie, Qunxing Xu, Xuefei Zhang, et Hailiang Zhang. 2009. « Temperature-Induced Chiral Nematic Phase Changes of Suspensions of Poly(N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate)-Grafted Cellulose Nanocrystals ». *Cellulose* 16 (6): 989-97. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9350-9>.
- Zhang, Qiu Gen, Wen Wei Hu, Ai Mei Zhu, et Qing Lin Liu. 2013. « UV-Crosslinked Chitosan/Polyvinylpyrrolidone Blended Membranes for Pervaporation ». *RSC Advances* 3 (6): 1855-61. <https://doi.org/10.1039/C2RA21827E>.
- Zhang, Yuanyuan, Qiaoyun Cheng, Chunyu Chang, et Lina Zhang. 2018. « Phase Transition Identification of Cellulose Nanocrystal Suspensions Derived from Various Raw Materials ». *Journal of Applied Polymer Science* 135 (24): 45702. <https://doi.org/10.1002/app.45702>.
- Zhang, Zhi Feng, Xinxian Ma, Haibin Wang, et Fei Ye. 2018. « Influence of Polymerization Conditions on the Refractive Index of Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate (PEGDA) Hydrogels ». *Applied Physics A* 124 (4): 283. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1713-3>.
- Zocher, H. 1925. « Über freiwillige Strukturbildung in Solen. (Eine neue Art anisotrop flüssiger Medien.) ». *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 147 (1): 91-110. <https://doi.org/10.1002/zaac.19251470111>.



Résumé des activités et
contributions des auteurs



Publications scientifiques

Publiées

F. Pignon, E. Guilbert, **S. Mandin**, N. Hengl, M. Karrouch, B. Jean, J-L. Putaux, T. Gibaud, S. Manneville, T. Narayanan, *Orthotropic organization of a cellulose nanocrystal suspension realized via the combined action of frontal ultrafiltration and ultrasound as revealed by in situ SAXS*, Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 659, 914-925

S. Mandin, L. Metilli, M. Karrouch, C. Lancelon-Pin, J-L. Putaux, W. Chèvremont, E. Paineau, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Chiral nematic nanocomposites with pitch gradient elaborated by filtration and ultraviolet curing of cellulose nanocrystal suspensions*, Carbohydrate Polymers, 2024, 122162

S. Mandin, L. Metilli, M. Karrouch, D. Bleses, C. Lancelon-Pin, P. Sailler, W. Chèvremont, E. Paineau, J-L. Putaux, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Multiscale study of chiral self-assembly of cellulose nanocrystals during frontal ultrafiltration process*, Nanoscale, 2024, 16(40), 19100-19115

Soumises

L. Metilli, **S. Mandin**, I. Chazapi, E. Paineau, W. Chèvremont, N. Hengl, F. Pignon, B. Jean, *Multi-scale investigation of the effect of photocurable polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) on the self-assembly of cellulose nanocrystals (CNCs)*.

S. Mandin, L. Metilli, M. Karrouch, D. Bleses, C. Lancelon-Pin, W. Chèvremont, J-L. Putaux, B. Jean, N. Hengl, F. Pignon, *Hygromorphic nanocomposites elaborated by filtration and ultraviolet curing of cellulose nanocrystal suspensions*.

Présentations orales

S. Mandin, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Développement de nanocomposites celluloses à structuration contrôlée par ultrafiltration tangentielle et photopolymérisation UV*. **Journées des Jeunes Rhéologues (JJR)** (Brest, France), June 2022.

S. Mandin, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Development of cellulosic nanocomposites with controlled structuring by crossflow ultrafiltration and ultraviolet (UV) photopolymerization*. **2022 International Symposium Polymer Nanocomposites (ISPN2022)** (Lorient, France), September 2022.

S. Mandin, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Développement de nanocomposites celluloses à structuration contrôlée par ultrafiltration tangentielle et photopolymérisation UV*. **Journées Scientifiques du CODEGEPRA (Comité de Développement du Génie des Procédés en Rhône-Alpes Auvergne) et la SFGP (Société Française de Génie des Procédés)** (Chambery, France), November 2022. **2^{ème} prix de la communication orale**.

S. Mandin, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Développement de nanocomposites celluloses à structuration contrôlée par ultrafiltration tangentielle et photopolymérisation UV*. **Les journées de printemps du GDR DURabilité des Matériaux BIOSourcés (GDR DUMBIO 2023)** (Saint-Rémy-lès-Chevreuses, France), May 2022.

S. Mandin, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Development of cellulosic nanocomposites with controlled structuring by crossflow ultrafiltration and ultraviolet (UV) photopolymerization*. **8th EPNOE International Polysaccharides Conference** (Graz, Austria), September 2023.

S. Mandin, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Développement de nanocomposites celluloses à structuration contrôlée par ultrafiltration tangentielle et photopolymérisation UV*. **57^{ème} Congrès du Groupe Français de Rhéologie (GFR 2023)**, (Paris, France), October 2023.

S. Mandin, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Development of cellulosic nanocomposites with controlled structuring by ultrafiltration and ultraviolet (UV) photopolymerization*. **21th European Conference on Composites Materials (ECCM21)** (Nantes, France), July 2024

Présentations de posters

S. Mandin, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Développement de nanocomposites celluloses à structuration contrôlée par ultrafiltration tangentielle et photopolymérisation UV*. **Les journées de printemps du GDR DURabilité des Matériaux BIOSourcés (GDR DUMBIO 2023)** (Grenoble, France), May 2021.

S. Mandin, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Développement de nanocomposites celluloses à structuration contrôlée par ultrafiltration tangentielle et photopolymérisation UV*. **Journées Scientifiques du CODEGEPRA (Comité de Développement du Génie des Procédés en Rhône-Alpes Auvergne) et la SFGP (Société Française de Génie des Procédés)** (Chambery, France), November 2022. **2^{ème} prix du poster**.

S. Mandin, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Développement de nanocomposites celluloses à structuration contrôlée par ultrafiltration tangentielle et photopolymérisation UV*. **Symposium UGA - ESRF** (Grenoble, France), May 2023.

S. Mandin, N. Hengl, B. Jean, F. Pignon, *Development of cellulosic nanocomposites with controlled structuring by ultrafiltration and ultraviolet (UV) photopolymerization*. **GlycoAlpes Days 2023** (Sarcenas, France), November 2023

S. Mandin, N. Hengl, B. Jean, **F. Pignon**, *Multi-scale study of chiral self-assembly of cellulose nanocrystals during ultrafiltration*. **Annual European Rheology Conference 2024** (Leeds, UK), April 2024

Résumé

Le nombre de procédés de fabrication de nanocomposites à base de nanocristaux de cellulose (NCC) ne fait que croître ces dernières années. L'objectif de ces procédés est de contrôler l'organisation des nanoparticules afin de conférer des propriétés fonctionnelles, par exemple mécaniques, optiques ou barrières, à ces nanocomposites. Dans ce travail, une méthode innovante combinant l'ultrafiltration frontale à la réticulation ultraviolet (UV) a été mise en œuvre. Grâce à l'application d'un champ de pression au voisinage des membranes, l'ultrafiltration a permis de structurer et d'orienter de manière contrôlée les nanoparticules sur une large gamme d'échelles allant du nanomètre au micromètre. La formation de la couche de polarisation de concentration (CPC) de suspensions de NCC dans l'eau par ultrafiltration a été étudiée par diffusion de rayons X et de lumière aux petits angles (SAXS et SALS respectivement). Les résultats montrent que dans la CPC, les NCC s'orientent avec leur directeur parallèle à la surface de la membrane, favorisant la formation de structures cholestériques avec l'axe des hélices orienté perpendiculairement à la surface de la membrane. Cependant, cette structure relaxe partiellement après l'arrêt de la pression de filtration. Pour conserver ces matériaux structurés à l'état solide, il est nécessaire de figer cette structure *in situ* avant qu'elle ne relaxe. Une étude bibliographique et expérimentale a permis d'identifier le poly(éthylène glycol) diacrylate (PEGDA) comme polymère capable de bloquer cette structure par photopolymérisation UV. Les interactions entre le PEGDA et les NCC ont été caractérisées, ainsi que l'influence du PEGDA sur le comportement cristal liquide des NCC. Pour des conditions optimisées de composition d'une suspension de PEGDA/NCC, l'application de la pression transmembranaire a permis de structurer et d'orienter les NCC au sein de la matrice PEGDA, qui a ensuite été figée par réticulation UV, puis séchée afin d'obtenir des nanocomposites solides. Les analyses structurales, via microscopie électronique à balayage (MEB) et SAXS, ont démontré qu'il est possible d'organiser et d'orienter les NCC à des concentrations très élevées et de maintenir cette organisation dans ces nanocomposites. Pour la première fois, des nanocomposites avec des structures cholestériques avec un gradient de pas ont été obtenus. Les propriétés originales d'hygromorphisme et mécaniques en traction des nanocomposites ont également été caractérisées.

Mots clés : Nanocristaux de cellulose, ultrafiltration, structures cholestériques, photopolymérisation UV, SAXS, PEGDA

Abstract

The number of processes for manufacturing nanocomposites based on cellulose nanocrystals (CNCs) has grown steadily in recent years. The aim of these processes is to control the organization of nanoparticles in order to impart functional properties, such as mechanical, optical or barrier properties, to these nanocomposites. In this work, an innovative method combining frontal ultrafiltration with ultraviolet (UV) curing was implemented. By applying a pressure field in the vicinity of the membranes, ultrafiltration enabled nanoparticles to be structured and oriented in a controlled manner over a wide range of scales, from nanometers to micrometers. The formation of the concentration polarization layer (CPL) by ultrafiltration was studied with a suspension of CNC in water by small-angle X-ray and light scattering (SAXS and SALS). The results show that in CPL, CNCs orient with their director parallel to the membrane surface, favouring cholesteric structures with the helix axis perpendicular to the membrane surface. However, this structure partially relaxes after filtration pressure is released. To preserve these structured materials in the solid state, it is necessary to freeze the structure *in situ* before it relaxes. A bibliographic and experimental study identified poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) as a polymer able to fix the structure by UV curing. Interactions between PEGDA and CNCs were characterized, as was the influence of PEGDA on the liquid crystal behaviour of CNCs. For optimized conditions of composition of a PEGDA/CNC suspension, the application of transmembrane pressure enabled the CNCs to be structured and oriented within the PEGDA matrix, which was then set by UV curing. Structural analyses, via scanning electron microscopy (SEM) and SAXS, demonstrated that it is possible to organize and orient CNCs at very high concentrations and to maintain this organization in these solid nanocomposites. For the first time, nanocomposites with cholesteric structures and a pitch gradient have been obtained. The original hygromorphism and tensile mechanical properties of the nanocomposites were also characterized.

Key words: Cellulose nanocrystals, ultrafiltration, cholesteric structures, UV curing, SAXS, PEGDA