

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au département Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Science et technologie

Filière : Génie des procédés

Option : Matériaux Polymères

Par

M^{lle} BENCHIKH Lilia

THÈME

**Extraction, caractérisation et application des
nanocristaux de cellulose dans les
nanocomposites polymériques**

Soutenue le : / / devant le Jury :

**Dj. BENACHOUR
M. GUESSOUM
S. NEKKAA
H. DJIDJELLI
A. BOUKERROU
A. MERZOUKI**

**Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur**

**UFA Sétif 1
UFA Sétif 1
UFA Sétif 1
UAM Bejaia
UAM Bejaia
UFA Sétif 1**

**Président
Directrice de thèse
Examinatrice
Examineur
Examineur
Invité**

DEDICACES

Je dédie mon modeste travail :

À mes chers parents, ce travail est une reconnaissance et gratitude pour votre soutien moral, pour l'exemple et le courage que vous m'inspirez, pour votre aide, appui, sacrifice et moyens que vous avez mis devant moi. Vous avez toujours cru en moi pour réaliser mon rêve que j'espère est le vôtre aussi.

À mes frères, NASSIM, DIDINE et BILLAL, pour votre soutien et aides permanents. Grand frère tu as toujours su me pousser en avant, tu as été un exemple pour moi. BILLAL, notre benjamin, tu m'as toujours aidé et remonté le moral, t'avais toujours les mots pour me faire rire. Ce travail vous ait dédié.

À ma grand-mère défunte, je dédie ce travail.

À mes grands-parents, DJEDDI et MAMA ZINA, à mes tantes, mes oncles, leurs enfants et toute ma famille.

Une dédicace particulière pour ma tante DALILA, son mari GHANOU et leurs deux garçon, pour leur accueil chaleureux et hospitalité lors de mes stages à l'étranger.

À ma très chère belle-sœur MARIE.

À ma meilleure amie et sœur YASMINE, tu as été toujours à mes côtés dans les jours heureux et surtout dans les pires, tu m'as souvent écouté me plaindre, tu m'as vu m'exciter pour mes idées, pour les journées entières au laboratoire avec moi, ce témoignage est en guise de ma reconnaissance.

Une dédicace particulière pour ZAHRA, MIMI, IBTISSAM et NABILA pour votre soutien et vos encouragements permanents, pour avoir été là à chaque fois que j'en avais besoin pendant mon long parcours.

À toutes mes cousines, cousins et tous mes amis, je vous dédie ce travail.

REMERCIEMENTS

Le chemin menant à cet aboutissement était très long, semés de beaucoup d'obstacles et riche en apprentissage, j'ai entamé beaucoup d'expériences, j'ai appris la patience, accepter l'échec mais surtout j'ai su que seul on ne peut avancer. Cette thèse est le fruit de plusieurs années de travail acharné et rigoureux, de petites victoires et d'aides de tous ceux qui ont contribué et m'ont soutenue pour réaliser ce rêve.

Le travail réalisé pour ma thèse a été effectué au sein du laboratoire Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, sous la direction du Professeur M^{me} **MELIA GUESSOUM**.

Ces quelques lignes rédigées me permettront de témoigner une petite partie de ma gratitude et ma reconnaissance immense et remercier tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ma thèse.

Mes remerciements et une profonde gratitude ainsi que ma reconnaissance vont envers ma directrice de thèse, M^{me} **MELIA GUESSOUM**, pour sa disponibilité, son écoute et son aide précieuse. Merci pour vos différentes instructions et votre contribution énorme à l'aboutissement de mon travail.

Je tiens à remercier vivement Professeur **DJAFER BENACHOUR**, Directeur du Laboratoire des Matériaux Polymères Multi-Phasiques (LMPMP) de m'avoir fait honneur en acceptant de présider le jury, je vous présente tous mes respects.

Egalement, je remercie Professeur **SORAYA NEKAA** de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, pour avoir accepté de donner une partie de son temps précieux en qualité d'examinatrice.

J'aimerais remercier Professeur **HOCINE DJIDJELLI** de l'Université Abderrahmane Mira Bejaia, je vous suis reconnaissante d'accepter de participer au jury.

De même, je voudrais exprimer ma gratitude au Professeur **AMAR BOUKERROU** de l'Université Abderrahmane Mira Bejaia, pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

De vifs remerciements vont au Professeur **ABDELHAFID MERZOUKI** de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, pour son écoute, ses instructions et de m'avoir permis d'expertiser par moi-même mes idées.

Je remercie particulièrement, Monsieur **YVES GROHENS**, Professeur au LIMATB, Université de Lorient, Bretagne Sud, France qui m'a accueilli au sein de son laboratoire et donner l'opportunité de réaliser une partie de mes travaux.

Je remercie également Monsieur **HADJ MOHAMMED BENIA** pour le travail qui m'a confié et la confiance dont il a fait preuve tout au long de mon travail au sein du RCDTA.

Mes remerciements vont également envers le personnel des laboratoires de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), des Matériaux Polymères Multi-Phasiques (LMPMP) et du Hall des Polymères et particulièrement, **IBTISSAM SARROUB** pour la disposition de tout le matériel dont j'avais besoin pour mes travaux mais surtout pour ton écoute et le soutien que tu m'apportais.

J'aimerais également remercier **AOUISSI TAHAR** pour le travail en collaboration qu'on a effectué ensemble sur les biocomposites.

Je remercie évidemment ma mère de m'avoir écouté, tu connais les détails de ma thèse, tu m'as toujours relevée à chaque fois que je baissais les bras, merci pour tes longues prières toutes les nuits. Papa, merci pour ta patience, tes encouragements et tes réveils très tôt le matin, je te remercierai jamais assez pour la paperasse dont tu t'occupais à ma place. Je vous remercie aussi mes frères d'avoir pris soin de moi tout au long de mon parcours.

Je tiens à remercier particulièrement ma collègue et amie **IMENE MAAYOUF**, également pour nos discussions riches, pour les idées qu'on a partagé mais surtout ta patience avec moi, tu m'as beaucoup soutenue quand j'en avais besoin.

Bien sûr, je ne t'oublie pas **YASMINE**, je ne saurais exprimer mes remerciements surtout pour nos discussions animées, pour nos délires, nos rires et nos pleurs mais également pour ton courage et l'organisation dont tu m'inspires, tu as toujours été à mes côtés, tu m'as beaucoup aidée, merci beaucoup.

Je tiens à remercier profondément mes sœurs de cœurs **ZAHRA** et **MIMI**, pour m'avoir écouté, encouragé et cru en moi, pour m'avoir réconforté et tous les moments qu'on a partagé. Mes profonds remerciements vont à tous mes amis et collègues qui m'ont un jour écoutée, encouragée et inspirée.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1.	Densité et propriétés mécaniques de certaines fibres cellulosiques	7
Tableau I.2.	Propriétés des matériaux nanocellulosiques	11
Tableau I.3.	Hydrolyse acide pour la production de CNC	13
Tableau I.4.	Morphologie des CNC obtenus de plusieurs sources cellulosiques par hydrolyse acide : longueur (L), diamètre (D) et le rapport d'aspects (L/D)	16
Tableau I.5.	Taux de cristallinité des obtenus de différentes sources	16
Tableau I.6.	Propriétés mécaniques améliorées pour les nanocomposites à base de CNC	31
Tableau II.1.	Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans cette étude	44
Tableau II.2.	Composition des composites EVOH/CF	48
Tableau II.3.	Composition des nanocomposites EVOH/CNC _D	49
Tableau II.4.	Composition du master batch	50
Tableau II.5.	Compositions des formulations PP/PP-g-AM/CNC étudiées	50
Tableau. III.1.	Paramètres de dégradation thermique des fibres d'El Diss et El Retma et leurs fibres de celluloses respectives	67
Tableau III.2.	Caractéristiques thermiques et cristallinité des composites EVOH/CF	71
Tableau IV.1.	Valeurs du Potentiel zêta des CNC	88
Tableau IV.2.	Paramètres de dégradation thermique des CNC _{DA} , CNC _{DF} et CNC _R	92
Tableau IV.3.	Paramètres de dégradation thermique des CNC _{Cnm} et CNC _{Cm}	97
Tableau V.1.	Caractéristiques thermiques des nanocomposites EVOH/CNC _D et EVOH/CNC _D /BOR	109
Tableau.V.2.	Paramètres de dégradation thermique des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM	116
Tableau V.3.	Caractéristiques thermiques des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM	119

LISTE DES FIGURES

Figure I.1.	Arrangement structurelle de la lignine, de l'hémicellulose et des microfibrilles de cellulose entre-elles	8
Figure I.2.	Représentation de la chaîne de cellulose	8
Figure I.3.	(a) Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique, (b) Liaisons hydrogène entre molécules de cellulose	9
Figure I.4.	Image MET d'une suspension diluée de nanocristaux de cellulose extraits à partir de la ramie	11
Figure I.5.	Dérivatisation chimique à la surface des CNC après hydrolyse par : (a) H ₂ SO ₄ , (b) HCl ou HBr, (c) H ₃ PO ₄ , (d) H ₂ SO ₄ suivi d'une cationisation de surface, (e) mélange HCl/HBr suivi d'une oxydation par le radical TEMPO	14
Figure I.6.	Structure chimique générale du silane	25
Figure II.1.	Structure du copolymère EVOH	42
Figure II.2.	Structure du polypropylène PP	43
Figure II.3.	Plantes utilisées : (a) El Diss, (b) El Retma	43
Figure II.4.	Structure du pp-g-AM	43
Figure II.5.	Réaction d'hydrolyse acide des CNC	47
Figure II.6.	Mini extrudeuse	48
Figure III.1.	Diagrammes de diffraction des rayons X des fibres brutes d'El Diss et d'El Retma et de leurs celluloses	60
Figure III.2.	Spectres IRTF des fibres brutes et leurs celluloses : El Diss (a) et El Retma (b)	62
Figure III.3.	Images MEB des fibres d'El Diss brute (a), El Diss traitée (b), El Retma brute (c), El Retma traitée (d)	64
Figure III.4.	Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des fibres brutes d'El Diss et d'El Retma ainsi que leurs celluloses	66
Figure III.5.	Spectres IRTF des composites EVOH/CF à 5 et 10 % de CF	68
Figure III.6.	Thermogrammes DSC des films composites EVOH/CF à 5% et 10% de CF : Cristallisation (a) et Fusion (b)	70
Figure III.7.	Variations des modules de conservation et de perte (a) et de la viscosité complexe (b) pour les différents composites EVOH/CF	72

Figure III.8.	Variations du taux d'absorption d'eau par les composites EVOH/CF _D et EVOH/CF _R à 5 et 10% de CF pendant : 72h (a) et 576h (b)	74
Figure IV.1.	Distribution des tailles des CNC _{DF} (a) et CNC _R (b)	85
Figure IV.2.	Images MEB de CNC _{DF} (a) et CNC _{DA} (b) et CNC _R (c) séchées	86
Figure IV.3.	Réaction d'hydrolyse de la cellulose par acide sulfurique	88
Figure IV.4.	Spectres IRTF des CNC _{DF} , CNC _{DA} et CNC _R	89
Figure IV.5.	Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des CNC _{DA} , CNC _{DF} et CNC _R	91
Figure IV.6.	Spectres IRTF des CNC _C	93
Figure IV.7.	Images MEB des CNC _{Cnm} (a) et CNC _{Cm} (b) lyophilisés	95
Figure IV.8.	Réaction d'acétylation des CNC _C	95
Figure IV.9.	Spectres IRTF des fibres du coton brutes et des CNC	96
Figure IV.10.	Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des CNC _{Cnm} et CNC _{Cm}	98
Figure V.1.	Spectres IRTF des nanocomposites non traités et traités au borax à 1% de CNC _D	106
Figure V.2.	Réticulation de l'EVOH et les CNC _D en présence du borax	107
Figure V.3.	Thermogrammes DSC de cristallisation (a) et de fusion (b) des nanocomposites EVOH/CNC _D et EVOH/CNC _D /BOR	108
Figure V.4.	Taux d'absorption d'eau des nanocomposites EVOH/CNC _D et EVOH/CNC _D /BOR à 1% de CNC _D : 72h (a), 576h (b)	110
Figure V.5.	Spectres IRTF des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM	112
Figure V.6.	Micrographies électroniques des nanocomposites : PP vierge (a), PP/CNC/PP-g-AM 1% (b), PP/CNC/PP-g-AM 5% (c), PP/CNC-g-AM 1% (d) et PP/CNC-g-AM 5% (e)	114
Figure V.7.	Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM	115
Figure V.8.	Thermogrammes DSC de cristallisation (a) et de fusion (b) des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM à 3% de CNC	118
Figure V.9.	Evolution du couple de malaxage des nanocomposites PP/CNC-g-AM en fonction de la teneur en CNC et du temps	120
Figure V.10.	Variations des modules de conservation et de perte (a) et de la viscosité complexe (b) pour les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM	121

	à 1, 3 et 5% de CNC	
Figure V.11.	Variations des modules de conservation et de perte (a) et de la viscosité complexe (b) pour les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM à 1 et 3 % de charge	122
Figure V.12.	Résilience des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM	123
Figure V.13.	Evolution du module d'élasticité des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM en fonction de la teneur en CNC	125
Figure V.14.	Evolution de la contrainte (a) et l'allongement (b) à la rupture des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM en fonction de la teneur en CNC	126
Figure V.15.	Absorption d'eau par les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM en fonction de la teneur en CNC : 25 °C (a) , 40 °C (b)	128
Figure V.16.	Evolution de la perte de masse des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM en fonction de la teneur en CNC et du temps d'enfouissement	129

LISTE DES ABBREVIATIONS

CNC :	Les nanocristaux de cellulose
CNC_D :	Nanocristaux de cellulose d'El Diss
CNC_R :	Les nanocristaux de cellulose d'El Retma préparés par la méthode II
EVOH :	Ethylène vinyle alcool
PP :	Polypropylène
PP-g-AM :	Polypropylène greffé à l'anhydride maléique
T_f :	Température de fusion
DCP :	Le peroxyde de Dicumyle
CF :	Fibre de cellulose
CF_D :	Fibre de cellulose d'El Diss
CF_R :	Fibre de cellulose d'El Retma
CNC_{DA} :	Les nanocristaux de cellulose d'El Diss préparés par la méthode I
CNC_{DF} :	Les nanocristaux de cellulose d'El Diss préparés par la méthode II
CNC_C :	Les nanocristaux de cellulose du coton
CNC_{Cm} :	Les nanocristaux de cellulose du coton modifié
CNC_{Cnm} :	Les nanocristaux de cellulose du coton non modifié
BOR :	Tétraborate de sodium décahydraté
CNC-g-AM :	Les nanocristaux de cellulose greffés à l'anhydride maléique
AM :	Anhydride maléique
T_c :	Température de cristallisation
χ_C :	Taux de cristallinité
PVA-g-AM :	Polychlorure de venyle greffé à l'anhydride maléique
PVAc :	Poly acétate de vinyle
H₃PW₁₂O₄₀	Acide phosphotungstique
HBr :	Acide bromhydrique
HCl :	Acide chlorhydrique
H₃PO₄ :	Acide phosphorique

TABLE DES MATIERES

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Liste des tableaux	iv
Liste des figures	v
Liste des abréviations	viii
Table des matières	ix
Introduction générale	1

***I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE : DE LA FIBRE ET
NANOCRISTAUX CELLULOSIQUES AUX COMPOSITES
ET NANOCOMPOSITES***

Introduction	6
I.1. Les fibres végétales	6
I.1.1. Structure de la fibre végétale	7
I.1.2. Composition chimique de la fibre végétale	8
I.1.2.1. La cellulose	8
a. Isolation de la cellulose	9
b. Les matériaux nanocellulosiques	10
I.2. Les nanocristaux de cellulose CNC	11
I.2.1. Préparation des CNC	12
I.2.1.1. Hydrolyse acide	12
I.2.1.2. Traitement par ultrasons	14
I.2.2. Dispersion des CNC	15
I.2.3. Séchage	15
I.2.4. Propriétés des nanocristaux de cellulose	15
I.2.4.1. Morphologie et dimension des CNC	15
I.2.4.2. Caractère biréfringent des CNC	17
I.2.4.3. Propriétés thermiques des CNC	17
I.2.4.4. Propriétés rhéologiques des suspensions de CNC	17
I.2.4.5. Propriétés mécaniques des CNC	18

I.2.4.6. Toxicité des CNC	18
I.2.5. Modification chimique des nanocristaux de cellulose	19
I.2.6. Les défis liés à la production commerciale des CNC	19
I.2.7. Applications des nanocristaux de cellulose	20
I.2.7.1. Matériaux composites	20
I.2.7.2. Papier	20
I.2.7.3. Revêtement	20
I.2.7.4. Emballage	20
I.2.7.5. Industrie alimentaire	21
I.2.7.6. Adhésives	21
I.2.7.7. Encres et impression	21
I.2.7. 8. Construction	21
I.2.7.9. Electronique	21
I.2.7.10. Energie	22
I.2.7.11. Capteurs	22
I.2.7.12. Détergent/Emulsions	22
I.2.7.13. Filtration	22
I.2.7.14. Biomédical	22
I.2.7.15. Cosmétique	23
I.2.7.16. Hygiène	23
I.2.7.17. Fluides de forage	23
I.3. Matériaux composites à charge végétales	23
I.3.1. Le composite Bois/Plastique "WPC"	23
I.3.1.1. Interface matrice/renfort	23
I.3.1.2. Modification de l'interface	24
a. Modifications physiques	24
b. Modifications chimiques	24
I.3.1.3. Influence des traitements chimiques sur les propriétés des composites	26
a. Propriétés mécaniques	26
b. Propriétés thermiques	27
I.4. Matériaux nanocomposites	28
Généralités	28

I.4.1. Approche de percolation	28
I.4.2. Propriétés des nanocomposites renforcés de CNC	28
I.4.2.1. Cristallisation des nanocomposites CNC	28
I.4.2.2. Propriétés rhéologiques	29
I.4.2.3. Propriétés thermiques	30
I.4.2.4. Propriétés mécaniques	30
I.4.2.5. Propriétés de barrière	31
I.4.3. Biodégradation des nanocomposites renforcés de CNC	32
I.4.4. Mise en œuvre des nanocomposites renforcés de CNC	32
I.4.4.1. Polymérisation <i>in-Situ</i>	32
I.4.4.2. Films nanocomposites par évaporation du solvant « Solvent casting »	33
I.4.4.3. Extrusion	33
I.4.4.4. Électrofilage	33
I.4.4.5. Assemblage couche par couche	33
Références	34

II. MATERIAUX ET METHODES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Introduction	42
II.1. Présentations des matériaux et réactifs utilisés	42
II.1.1. Matrices	42
a. Ethylène alcool vinylique EVOH	42
b. Polypropylène PP	42
II.1.2. Les fibres naturelles	43
II.1.3. Polypropylène greffé-Anhydride Maléique (PP-g-AM)	43
II.1.4. Le peroxyde	43
II.1.5. Autres réactifs utilisés	44
II.2. Réalisation des échantillons	45
II.2.1. Traitement préliminaires des tiges de plantes	45
II.2.2. Extraction de la cellulose	45
II.2.3. Extraction des CNC	45
II.2.4. Modification des CNC	47

II.2.5. Préparation des composites EVOH/El Diss, EVOH/El Retma (EVOH/CF)	48
II.2.6. Préparation des nanocomposites EVOH/CNC _D	49
II.2.7. Préparation des nanocomposites PP/CNC _D	49
II.2.8. Préparation des échantillons PP/CNC _D	51
II.3. Méthodes de caractérisation	51
II.3.1. Analyse quantitative des fibres d'El Diss	51
II.3.2. Caractérisation des tailles par DLS	52
II.3.3. Potentiel Zêta	52
II.3.4. Spectroscopie infra rouge à transformée de fourier (IRTF)	52
II.3.5. Diffraction des rayons X (DRX)	53
II.3.6. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	53
II.3.7. Caractérisation thermique	53
a. Analyse thermogravimétrique (ATG)	53
b. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	54
II.3.8. Caractérisation rhéologique	54
II.3.9. Caractérisation mécanique	55
a. Essai de traction	55
b. Essai de Choc (Izod)	55
II.3.10. Absorption d'eau	56
II.3.11. Biodégradation par Simulation d'enfouissement dans le sol	56
Références	57

III. CARACTERISATION DES FIBRES d'EL DISS ET EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

Introduction	59
III.1. Caractérisation des fibres d'El Diss et El Retma	59
III.1.1. Caractérisation physique des fibres d'El Diss	59
III.1.2. Microstructure des fibres d'El Diss et d'El Retma	60
III.1.3. Caractérisation structurale par IRTF	61
III.1.4. Morphologies des fibres d'El Diss et d'El Retma	63
III.1.5. Caractérisation thermique des fibres avant et après traitements	65

III.2. Caractérisation des composites	68
III.2.1. Analyse structurale par spectroscopie IRTF	68
III.2.2 Analyse calorimétrique différentielle DSC	69
III.2.3 Caractérisation rhéologique des composites	71
III.2.4. Absorption d'eau	73
III.3. Conclusion	76
Références	78

IV. EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

Introduction	84
IV.1. Extraction des CNC des fibres d'El Diss et d'El Retma	84
IV.1.1 Caractérisation des tailles des CNC	84
IV.1.2. Analyse morphologique	86
IV.1.3. Potentiel zêta	87
IV.1.4. Analyse structurale des CNC	88
IV.1.5. Stabilité thermique des CNC	90
IV.2. Acétylation des nanocristaux de cellulose avec l'anhydride acétique	93
IV.2.1. Taux d'acétylation des CNC	93
IV.2.2. Evolution morphologique	94
IV.2.3. Analyse structurale	95
IV.2.4. Stabilité thermique des CNC _C	97
IV.3. Conclusion	98
Références	100

V. APPLICATION DES CNC DANS UNE MATRICE POLYMERE

Introduction	105
V.1. Caractérisation des nanocomposites EVOH/CNC_D	105

V.1.1. Analyse structurale des nanocomposites EVOH/CNC _D	106
V.1.2. Propriétés thermiques des nanocomposites EVOH/CNC _D	107
V.1.3. Absorption d'eau par les nanocomposites EVOH/CNC _D	109
V.2. Caractérisation des nanocomposites PP/CNC	111
V.2.1. Caractérisation structurale des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM	111
V.2.2. Caractérisation morphologique des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM	113
V.2.3. Caractérisation thermique des nanocomposites à CNC non greffés et greffés	115
V.2.3.1 Stabilité thermique	115
V.2.3.2 Comportement de fusion et de cristallisation	117
V.2.4. Comportement au mélange des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM	119
V.2.5. Propriétés rhéologiques des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM	120
V.2.6. Propriétés mécaniques des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM	123
a. Résistance au choc	123
b. Propriétés en traction	125
V.2.7. Absorption d'eau des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM	127
V.2.8. Biodégradation par simulation d'enfouissement dans le sol des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM	129
V.3. Conclusion	131
Références	133
Conclusion et perspectives	139

INTRODUCTION GENERALE

« sans la curiosité de l'esprit, que serions-nous ? telle est bien la beauté et la noblesse de la science : désir sans fin de repousser les frontières du savoir, de traquer les secrets de la matière et de la vie sans idées préconçues des conséquences éventuelles »

Marie CURIE

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux plastiques sont largement utilisés et généralement, ils sont caractérisés par d'excellentes propriétés polyvalentes, une facilité de moulage et de fabrication et un coût réduit. Vue ces caractéristiques, l'industrie de l'emballage représente le plus grand secteur d'utilisation de ces matériaux polymères [1,2]. Cependant, leur résistance élevée à l'eau et aux micro-organismes et leur longue durée de vie conduisent à la pollution de l'environnement.

Suite aux exigences environnementales actuelles, les scientifiques et les industriels cherchent à développer de nouvelles stratégies pour répondre aux exigences du développement durable. Dans le domaine des matériaux, ces efforts se traduisent par la volonté de proposer de nouveaux matériaux biosourcés capables de remplacer les matériaux non-biodégradables issus de la pétrochimie, tout en offrant des propriétés au moins équivalentes, d'où l'intérêt croissant qui s'est porté sur les composites renforcés par les fibres naturelles [3,4].

En général, les charges dont les fibres cellulosiques ont un module d'Young plus élevé par rapport aux matrices thermoplastiques contribuant ainsi à une rigidité plus importante des composites [5]. Ces composites trouvent des applications dans des domaines où des structures légères, mais robustes, rigides et capables de résister aux chocs, à l'abrasion et à la corrosion sont exigées. Parmi ces secteurs, on cite l'industrie aéronautique, la construction automobile, l'industrie électronique, l'industrie pétrolière et l'industrie médicale. Cependant, certains inconvénients comme l'incompatibilité avec la matrice polymère hydrophobe, la tendance à former des agrégats au cours de la transformation et la mauvaise résistance à l'humidité réduisent considérablement le potentiel des fibres naturelles utilisées comme renforts dans les polymères. Il est alors nécessaire de modifier les propriétés de surface des fibres de cellulose afin d'améliorer leur adhésion à la matrice polymérique et réduire l'absorption d'humidité. Il a été démontré qu'un traitement approprié appliqué aux fibres peut entraîner la compatibilité avec la matrice polymère et améliorer la performance des composites [4,6,7].

Il existe une large gamme de différentes fibres naturelles pouvant être appliquées comme renforts, dont le chanvre, le lin, le jute, la ramie et le coton. En plus de celles-ci, il existe des sources non végétales de cellulose ; par exemple, la cellulose produite par les bactéries et les tuniciers. Tous ces types de fibres connaissent désormais une attention particulière et sont considérées comme étant des agents effectifs permettant d'acquérir des composites aux propriétés pouvant être uniques [8,9].

Un autre axe, encore plus récent et attrayant, conçoit l'usage de la biomasse et des fibres lignocellulosiques pour la production de matériaux fibreux avec une ou deux dimensions à l'échelle nanométrique, par suite à des procédés chimiques et mécaniques appropriés. Ainsi, les termes «nanocellulose» ou «nanomatériaux cellulosesiques» sont maintenant utilisés pour désigner la gamme de matériaux dérivés à partir de la cellulose et ayant au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. L'isolement des régions cellulosesiques cristallines, sous forme de monocristaux, appelés aussi whiskers, nanowhiskers ou simplement nanocristaux, par un procédé d'hydrolyse acide a été rapporté pour la première fois en 1947 et le premier rapport sur la déstructuration mécanique des fibres de cellulose a été publié en 1983 [10].

Les nanocristaux de cellulose (CNC) sont des nanomatériaux uniques en raison de leurs propriétés mécaniques, optiques, chimiques et rhéologiques. Ils trouvent des applications émergentes en médecine régénérative, optique, films composites, hydrogels, revêtements, produits pharmaceutiques et emballage alimentaire ainsi que dans le secteur automobile. Or, les CNC sont de nature hydrophile, et leur application doit faire impérativement appel à multiples opérations de fonctionnalisation en surface afin de répondre à diverses exigences difficiles, telles que le développement de nanocomposites haute performance, en utilisant des matrices polymères hydrophobes. Pour cela, au cours des dix dernières années, un nombre croissant d'articles académiques et de brevets ont été publiés. Plus de 7000 articles ont été trouvés dans les bases de données académiques, y compris ~ 800 brevets sur les CNC. Les sujets portent principalement sur les approches de production, la modification et la fonctionnalisation de surface ainsi que sur les applications éventuelles des CNC dans le domaine des matériaux [11,12].

Les CNC ont été extraits à partir d'un grand nombre de fibres naturelles, comme celles du bois, du coton, de la ramie et du sisal et leur efficacité en tant que renfort a été exploré pour de nombreuses matrices polymériques naturelles comme l'amidon, la gélatine, le caoutchouc et synthétiques telles que le polychlorure de vinyle, le polyéthylène, la polycaprolactone et les polyuréthanes [13]. Les améliorations constatées ont été si significatives qu'elles nous ont incité à utiliser deux plantes locales qui sont EL Diss et El Retma pour les valoriser en tant que sources potentielles de fibres de cellulose et de CNC pouvant renforcer deux matrices polymériques, une hydrophile qui est le poly(vinyl alcool) (EVOH) et l'autre hydrophobe qui est le polypropylène (PP). Après la caractérisation des composites EVOH/fibres d'El Diss et EVOH/fibres d'El Retma, un protocole d'extraction et des processus de modification ont été appliqués dans le but d'extraire et traiter les CNC. Vue leur meilleures propriétés, les CNC

issus d'El Diss (CNC_D) ont été incorporés comme renforcement pour la matrice EVOH en présence de borax comme agent réticulant et PP, faisant appel, dans ce cas, à des processus de greffage et de compatibilisation en utilisant comme groupement réactif la fonction anhydride maléique.

La présente thèse est répartie en trois parties :

-Une partie théorique (chapitre I) : L'étude bibliographique débute par l'exposé des propriétés des fibres végétales, notamment leur structure, microstructure et compositions, suivi de rappels sur les nanocristaux de cellulose, en particulier leurs méthodes d'extraction et leurs propriétés. Des aperçus consacrés aux matériaux composites et nanocomposites chargés respectivement par les fibres végétales et les nanocristaux de cellulose compatibilisés par différentes techniques et leurs propriétés sont enfin rapportés.

-La deuxième partie (chapitre II) : Dans cette partie, on s'est tenu de donner une présentation des différentes matières premières utilisées (plantes, fibres végétales, produits chimiques), de la méthodologie expérimentale suivie pour préparer les différents échantillons (fibres lignocellulosiques, CNC, composites et nanocomposites) ainsi que des techniques de caractérisation exploitées pour déterminer les propriétés structurales, morphologiques, thermiques, rhéologiques et mécaniques des matériaux élaborés.

-La troisième partie (chapitre III, IV et V) : décrit les résultats relatifs à la caractérisation des fibres d'El Diss et El Retma et leur application dans des composites, l'extraction, la modification et la caractérisation des nanocristaux de cellulose et enfin l'application des nanocristaux de cellulose comme charges dans l'EVOH et le PP à différentes concentrations en présence de compatibilisants (borax et polypropylène greffé par l'anhydride maléique PP-g-AM). Chaque chapitre rapporte les résultats obtenus avec analyse, discussion et une conclusion pour résumer les résultats obtenus.

A la fin de la thèse, une *conclusion générale* résumant les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude est donnée, en même temps que quelques *perspectives* pour la suite possible de ce travail de recherche.

Références

- [1] Y. Zheng, E.K. Yanful et A.S. Bassi, « A Review of plastic waste biodegradation », *Critical Reviews in Biotechnology*, Vol. 25, No. 4, pp 243–250, **2005**.
- [2] K. Majeed, M. Jawaid, A. Hassan, A. Abu Bakar, H. P. S. Abdul Khalil, A. A. Salema et I. Inuwa, « Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites », *Materials and Design*, Vol. 46, pp 391–410, **2013**.
- [3] K. Ben Hamou, « Extraction de nanofibrilles de cellulose à structure et propriétés contrôlées : caractérisation, propriétés rhéologiques et application nanocomposites », *Thèse de doctorat*, Université de Grenoble, France, 231 P, **2016**.
- [4] V.V.D. Thi, « Matériaux composites à fibres naturelles / polymère biodégradables ou non », *Thèse de doctorat*, Université de Grenoble, France, 182 P, **2011**.
- [5] R.M. Rowell, P. Field et R. Jacobson, « Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites, Problems and Opportunities », *Journal of Thermoplastic Composites Materials*, Vol. 15, No. 4, pp 281-300, **1997**.
- [6] M. Elboustani, « Modification des fibres végétales par un procédé écologique : effets sur la microstructure et la compatibilité avec les matrices polymériques », *Thèse de doctorat*, Université de Cadi Ayad, Maroc, 207 P, **2016**.
- [7] D.N. Saheb et J.P. Jog, « Natural fiber polymer composites : a review », *Advances in Polymer Technology*, Vol. 18, No. 4, pp 351–363, **1999**.
- [8] J. Leroux, « Modification des fibres celluloses : amélioration des propriétés hydrophiles des pates bisulfites », *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux II, France, 185 P, **2003**.
- [9] S.J. Eichhorn, A. Dufresne, M. Aranguren, N.E. Marcovich, J.R. Capadona, S.J. Rowan et T. Peijs, « Review : current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites », *Journal of Materials Science*, Vol. 45, No. 1, pp 1–33, **2009**.
- [10] A. Dufresne, « Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites », *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 29, pp 1–8, **2017**.
- [11] J. Mao, H. Abushammala, N. Brown et M.-P. Laborie, « Comparative assessment of methods for producing cellulose I nanocrystals from cellulosic sources », *Chapitre 2, in: Nanocelluloses : Their Preparation, Properties, and Applications, edited by. Agarwal et al., ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington, Etats Unis d'Amérique, pp 19-53, 2017*.

[12] M. Börjesson et G. Westman, « Crystalline nanocellulose — preparation, modification, and properties », *Chapitre 7, in: Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*, edited by. IntechOpen, Londre, Angleterre, pp 159-191, **2015**.

[13] J. George et SN Sabapathi, « Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications », *Nanotechnology, Science and Applications*, Vol. 8, pp 45–54, **2015**

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

*DE LA FIBRE ET
NANOCRISTAUX
CELLULOSIQUES AUX
COMPOSITES ET
NANOCOMPOSITES*

« L'imagination est plus importante que le savoir. Le savoir est limité alors que l'imagination englobe le monde entier, stimule le progrès, suscite l'évolution »
Albert EINSTEIN

I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE : DE LA FIBRE ET NANOCRISTAUX CELLULOSIQUES AUX COMPOSITES ET NANOCOMPOSITES

Introduction

Les matériaux polymères sont rarement utilisés seuls et sont généralement renforcés avec des fibres synthétiques tels que les fibres de verre et de carbone pour une synergie de propriétés afin de couvrir diverses applications. Cependant, ces matériaux ont un impact négatif sur l'environnement et pour cela, les matériaux composites renforcés de fibres végétales de sources renouvelables sont indiqués comme alternative à l'utilisation de composites à fibres synthétiques. En plus de leurs ressources renouvelables, les composites à fibres végétales présentent des propriétés mécaniques comparables à celles des composites conventionnels. Récemment, la nanotechnologie a suscité un intérêt important pour les nanocristaux de cellulose dans le domaine des matériaux et spécifiquement pour leurs propriétés mécaniques exceptionnelles ainsi que leur respect de l'environnement.

Ce chapitre est un aperçu général sur les fibres végétales, leur composition chimique, les méthodes d'extraction des nanocristaux de cellulose, leurs propriétés et applications. Les techniques de modification et de transformation ainsi que les propriétés améliorées des composites chargés par les fibres végétales et celles des nanocomposites renforcés par les nanocristaux de cellulose seront également abordées.

I.1. Les fibres végétales

Les propriétés physiques des fibres naturelles sont essentiellement influencées par la structure chimique, notamment la teneur en cellulose, le degré de polymérisation, l'orientation et la cristallinité, qui sont influencés par les conditions de croissance des plantes et par les méthodes d'extraction utilisées [1].

Les propriétés des fibres les plus couramment utilisées sont présentées dans le **tableau I.1**. Ces propriétés spécifiques sont les principaux paramètres qui avantagent l'utilisation des composites à fibres naturelles [2].

Tableau I.1. Densité et propriétés mécaniques de certaines fibres cellulosiques [3].

Fibres cellulosiques	Densité ρ (g/cm ³)	Module de traction σ (MPa)	Module de Young (GPa)	Module spécifique σ / ρ (MPa.cm ³ /g)
Canne à sucre	0.34 -0.49	135-222	15-17	493
Bambou	1.03-1.21	106-204	—	—
Banane	0.67-1.50	700-800	27-32	1194
Buriti	0.63-1.12	129-254	—	403
Fibre de coco	1.15-1.52	95-220	4-6	191
Coton	1.51-1.60	287-800	6-13	530
Curua	0.57-0.92	117-3000	27-80	2193
Lin	1.30-1.50	344-1035	26-28	496
Cannabis	1.07	389-690	35	649
Jute	1.30-1.45	393-800	13-27	615
Palmier	1.10-1.45	109-1750	5-6	1591
Ananas	1.44-1.56	362-1627	35-83	1130
Ramie	1.5	400-1620	61-128	1080
Sisal	1.26-1.50	287-913	9-28	725
Bois résineux	0.46-1.50	112-1000	11-40	2174
Bois dur	0.67-1.50	300-1500	30-80	2239
Fibres de verre -E	2.5	3400	72	28

I.1.1. Structure de la fibre végétale

Les fibres naturelles sont regroupées en trois types : les graines (le coton), les fibres libériennes (ramie, jute) et les fibres de feuilles (sisal et abaca), selon la source [2].

Les fibres naturelles sont constituées de microfibrilles de cellulose qui constituent la longueur de la fibre. Ces microfibrilles de cellulose (3-4 nm de diamètre) ont tendance à s'agréger formant des agrégats (fibrilles de cellulose) de diamètre de 20-25 nm. Ces agrégats de cellulose sont entourés d'hémicelluloses et de lignine (une matrice amorphe de lignine et d'hémicellulose) (**Figure I.1**). Les liaisons hydrogènes et d'autres liens fournissent la rigidité des fibres [2,4].

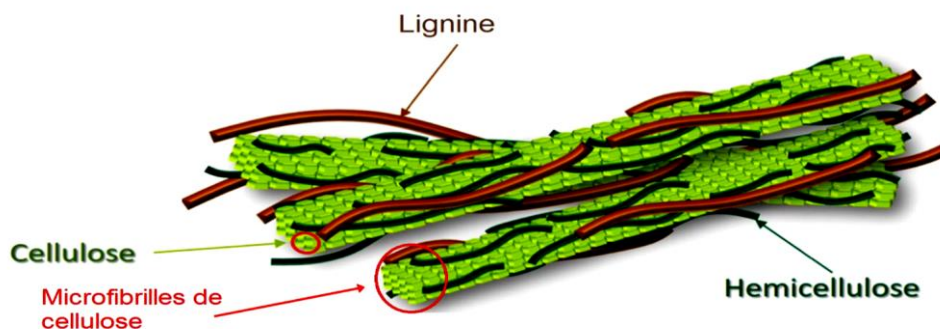


Figure I.1. Arrangement structurel de la lignine, de l'hémicellulose et des microfibrilles de cellulose entre-elles [5].

I.1.2. Composition chimique de la fibre végétale et de cellulose

La cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont les trois principaux constituants des fibres végétales mais elles contiennent aussi d'autres composés organiques tels que les cires, les acides gras, les graisses et les pectines. La fibre lignocellulosique est constituée approximativement de 40 à 55% de cellulose, 20 à 35% d'hémicellulose et de 15 à 35% de lignine [6, 7]. Dans notre travail de thèse on s'étalera seulement sur la cellulose.

a. La cellulose

La cellulose est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités D-glucopyranose reliées par des liaisons β -1,4-glycosidiques. L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, est appelée cellobiose (**Figure I.2**). L'extrémité réductrice du polymère correspond à l'unité glucose dont l'hydroxyde est libre. L'extrémité non réductrice est nommée ainsi, car le groupement hydroxyle est engagé dans une liaison osidique. Le degré de polymérisation de la cellulose est de plus de 3000 pour les linters du coton et à environ 1500 pour les pâtes de bois obtenues avec le minimum de dégradation [8].

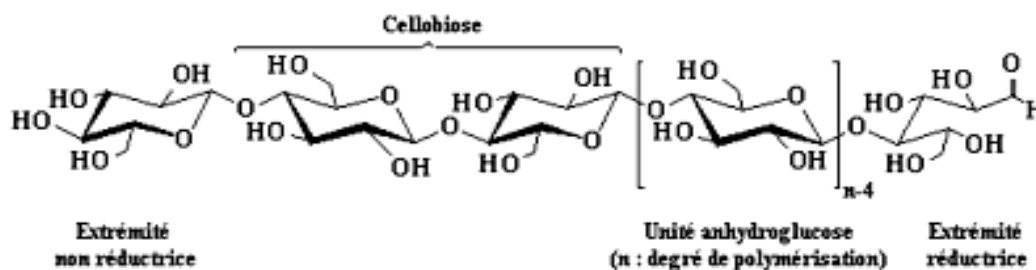


Figure I.2. Représentation de la chaîne de cellulose [8].

Chaque unité de glucose qui compose la cellulose possède trois groupes hydroxyles : deux hydroxyles secondaires portés par les carbones 2 et 3 et un hydroxyle primaire porté par le carbone 6. Ces fonctions alcools sont des sites réactifs lors de la modification de la cellulose ou pour l'obtention de dérivés cellulosiques. Les transformations chimiques faisant intervenir les carbones C1 et C4 sont des réactions de dégradation des chaînes de cellulose, par oxydation, hydrolyse acide ou hydrolyse basique [4].

La première étape de formation des microfibrilles consiste en la polymérisation enzymatique des monomères glucoses. Les chaînes sont ensuite associées par les forces de Van Der Waals pour former des micro-feuilles. Les micro-feuilles s'associent entre elles par les liaisons hydrogènes pour former des micro-cristaux (**Figure I.3.b**). Enfin, plusieurs microcristaux s'associent pour donner les microfibrilles. Le processus de polymérisation se fait par ajout successif de deux unités glucoses. Au niveau supra-moléculaire, la formation des microfibrilles explique la croissance parallèle des chaînes du bio-polymère. Cette architecture métastable est celle qui constitue la majorité des plantes lignocellulosiques, appelée cellulose I [9]. La hiérarchie de structure et l'organisation supramoléculaire de la cellulose sont schématisées dans la **Figure I.3.a**.

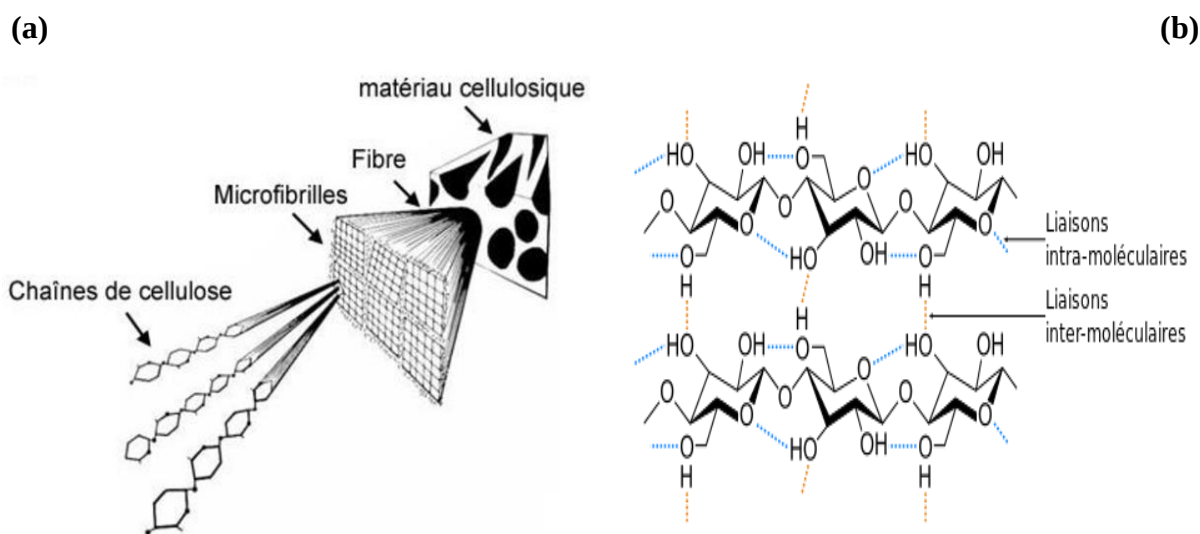


Figure I.3. (a) Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique, **(b)** Liaisons hydrogène entre molécules de cellulose [10].

b. Isolation de la cellulose

Le prétraitement des fibres lignocellulosiques a pour objectif de rendre la cellulose plus accessible. Cela conduit à une diminution de la teneur de composés extracellulosiques du substrat solide, la diminution du taux de cristallinité de la cellulose et/ou augmentation de la

surface spécifique de la matrice solide. De nombreuses études ont rapporté des procédés thermomécaniques s'agissant de la thermo-hydrolyse, l'explosion à la vapeur et le procédé AFEX (expansion de la fibre à l'ammoniaque) et des techniques physicochimiques tels que :

- l'hydrolyse à l'acide dilué

Le prétraitement à l'acide dilué s'effectue en présence d'acide dilué de type H_2SO_4 , HCl ou HNO_3 à des températures comprises entre 60 et 200°C pour des temps de séjour de l'ordre de 10 secondes à 30 minutes selon le réacteur utilisé. Cette technique permet une hydrolyse totale des hémicelluloses et une solubilisation partielle de la lignine.

- Prétraitement en milieu alcalin

Le prétraitement en milieu alcalin s'effectue en présence de soude (8 à 12%) à des températures comprises entre 80 et 120°C pour des temps de séjours de 30 à 60 minutes. Ce prétraitement permet une solubilisation quasi-totale de la lignine et des hémicelluloses et conduit à un gonflement des fibres de cellulose. Le degré de polymérisation (DP) et le taux de cristallinité de la cellulose sont affectés également car ils diminuent.

- Procédé Organosolv

Le procédé Organosolv consiste à traiter le matériau lignocellulosique dans un solvant organique (méthanol ou éthanol) en présence d' HCl ou de H_2SO_4 pour des températures inférieures à 185°C. Il permet une solubilisation de la lignine et des hémicelluloses.

- Procédé d'oxydation chimique

Les prétraitements par oxydation chimique, ozonolyse ou oxydation humide sont connus pour une solubilisation partielle des hémicelluloses et une réduction de la cristallinité de la cellulose [11, 12].

c. Les matériaux nanocellulosiques

La cellulose peut être transformée en matériaux à l'échelle micro- et nanométrique par divers traitements chimiques, enzymatiques et mécaniques. En fonction de leur morphologie et leurs propriétés, ils sont classés en différents groupes dont les propriétés sont résumées dans le **tableau I. 2** :

- Cellulose microcristalline (MCC) ;
- Cellulose micro- ou nanofibrillée (MFC/NFC) ou nanofibrilles de cellulose (CNF) ;
- Nanocristaux de cellulose (NCC)/ cellulose nanocristalline (CNC), ou whiskers ;
- Nanocellulose bactérienne (BNC) [13,14].

Tableau I.2. Propriétés des matériaux nanocellulosiques [15,16].

Propriétés	Nanocellulose	
	CNC	CNF
Morphologie		
Forme	bâtonnet	fibrillaire
Longueur (nm)	174	652
Diamètre (nm)	8	8
Rapport d'aspect	88	67
Propriétés physiques		
Indice de cristallinité (%)	86	77
Surface de charge ($\mu\text{mol/g}$)	151	101
Potentiel Zêta	-30	-18
Stabilité thermique		
Température de dégradation	241	289

I.2. Les nanocristaux de cellulose CNC

Lorsque les fibres de cellulose sont soumises à une hydrolyse acide, les nanoparticules qui en résultent sont les nanocristaux de cellulose (CNC), obtenus sous forme de suspension aqueuse. Ces nanoparticules se présentent en forme de bâtonnets (whiskers), avec un facteur de forme élevé [14]. Les nanocristaux de cellulose ont généralement une largeur de 2 à 30 nm et une longueur entre 100 nm et plusieurs micromètres, respectivement qui dépendent de l'origine du substrat de cellulose et des conditions d'hydrolyse (**Figure I.4**) [14, 17].

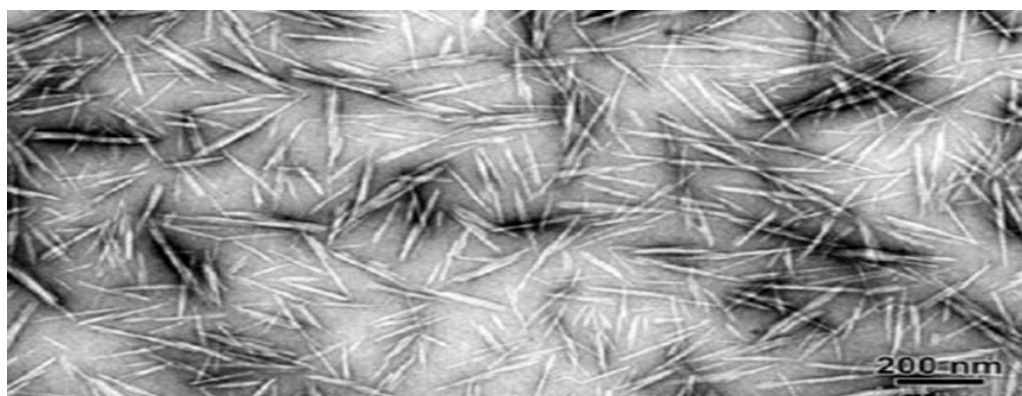


Figure I.4. Image MET d'une suspension diluée de nanocristaux de cellulose extraits à partir de la ramie [14].

I.2.1. Préparation des CNC

La préparation de suspensions aqueuses colloïdales de whiskers cellulotiques dans des conditions contrôlées consiste en la perturbation des régions amorphes incluses dans les microfibrilles de cellulose suivies des groupes terminaux réducteurs et les surfaces du cristal, tout en laissant les segments microcristallins intacts. Les régions amorphes agissent comme des défauts structuraux et sont responsables du clivage transversal des microfibrilles en monocristaux courts sous hydrolyse acide. Il existe trois mécanismes chimiques possibles pour le clivage glycosidique des liaisons à partir de sources cellulotiques : l'hydrolyse acide, l'hydrolyse alcaline et l'oxydation. Biologiquement, les enzymes peuvent aussi accomplir cela. L'hydrolyse alcaline n'a pas été utilisée à ce jour pour isoler les CNC de sources cellulotiques. En revanche, l'hydrolyse acide est de loin la voie la plus commune pour la production des CNC [18-20].

Pour l'extraction des CNC, la cellulose doit être préalablement isolée des autres constituants des fibres. Cependant, ces prétraitements réduisent considérablement le rendement. De nouvelles tendances dans la production de CNC sont axées sur l'isolement de la CNC sans purification préalable de la cellulose [21].

I.2.1.1. Hydrolyse acide

L'hydrolyse acide consiste à utiliser un acide fort, à une température donnée qui engendre le clivage hydrolytique des liaisons glycosidiques dans les régions amorphes, générant ainsi des cristallites [22].

L'acide sulfurique H_2SO_4 est l'acide le plus largement rapporté pour la préparation des CNC. Au cours du clivage des liaisons glycosidiques, l'acide sulfurique fonctionnalise également la surface de la cellulose par estérification des groupes hydroxyles pour former des nanocristaux sulfatés et donc chargés négativement. Les groupes sulfates anioniques permettent la formation de suspensions aqueuses stables grâce à la répulsion statique entre les nanoparticules, mais, ils diminuent la stabilité thermique des CNC produits [21]. D'autres acides ont été mis en œuvre pour la production des CNC et sont résumés dans le **tableau I.3**. Au fur et à mesure que l'hydrolyse acide se poursuit, les DP diminuent car les régions non cristallines de la microfibrille sont enlevées et la cristallinité augmente [23].

Tableau I.3. Hydrolyse acide pour la production de CNC [19].

Acide	Conditions d'hydrolyse			Charge en surface	Td (°C)	Rendement (m%)
	[Acide]	T (°C)	T (h)			
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	75m. %	90	30	n.a	350	60
HBr	2.5M	100	3	n.a	n.a	70
HCl	4-6M	80	3-4	0	270-350	10-20
H_2SO_4	60-65m. %	45-55	1-2	0.1-1% (sulfate)	150-250	20-30
H_3PO_4	85m. %/10.7M	100	1.5-2	10.8 mmol/kg (phosphate)	300-350	76-80

Les paramètres d'hydrolyse acide tels que le rapport liquide/solide, la concentration de l'acide, la température et le temps de réaction, les matières premières, etc. influent sur le rapport d'aspects des CNC, l'indice de cristallinité, la stabilité thermique, les propriétés de surface ainsi que le rendement [20].

Zhang et coll. [24] ont étudié l'effet de quatre acides différents (l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique et une solution d'un mélange d'acide acétique et d'acide nitrique) sur l'hydrolyse des CNC de cellulose de bambou. L'acide sulfurique a donné l'indice de cristallinité le plus élevé des CNC, suivi de l'acide phosphorique. L'acide chlorhydrique et la solution mixte d'acide acétique et d'acide nitrique ont donné l'indice de cristallinité le plus faible en raison de leur tendance à favoriser la rupture des liaisons d'hydrogène dans les régions cristallines de la cellulose.

Wang et coll. [25] et **Loelovich** [26] ont également étudié les conditions d'hydrolyse et optimisé la réaction jusqu'à un rendement maximal de 59,7% en poids et de 70 à 75% en poids pour la pâte de bois et la cellulose microcristalline, respectivement. Pour l'étude de **Loelovich** [26], un rendement élevé a été obtenu par un traitement mécanique supplémentaire. L' H_2SO_4 ou l'HCl ont également été mélangés avec des acides plus faibles, tels que l'acide acétique et l'acide butyrique. Avec ce mélange d'acides, les CNC ont été obtenus avec un rendement supérieur à 85% en poids avec une forme de tige.

Kos et coll. [27] ont obtenu un rendement d'environ 38% en poids avec de la cellulose microcristalline par H_2SO_4 en seulement 10 min en utilisant un chauffage par micro-ondes, générant des CNC avec des tailles élevées comparé à un rendement inférieur de 29% en poids obtenu par la méthode conventionnelle. Un rendement de 78% en poids des CNC a également été obtenu à partir du papier filtre en combinant les deux traitements chauffage par micro-ondes et ultrasons lors de l'hydrolyse par acide sulfurique [20].

Kortokov et coll. [28] ont appliqué le rayonnement ionisant pour le prétraitement de la cellulose. Environ 60% en poids de nanocristaux de morphologie de cellulose I étaient obtenus à partir de prétraitement par radiolyse et oxydation des MCC en utilisant une faible concentration en H_2SO_4 (4M) et H_2O_2 .

Les rendements en CNC les plus élevés ont été rapportés par **Yu et coll. [27]**, qui a utilisé un traitement hydrothermal généré par un autoclave au cours de l'hydrolyse acide avec l'HCl (6M) à 110°C pendant 3 h ; cette procédure a abouti à 80% en poids de CNC à partir de la pâte de bois et à 90% à partir des MCC. Cependant, le processus est énergivore.

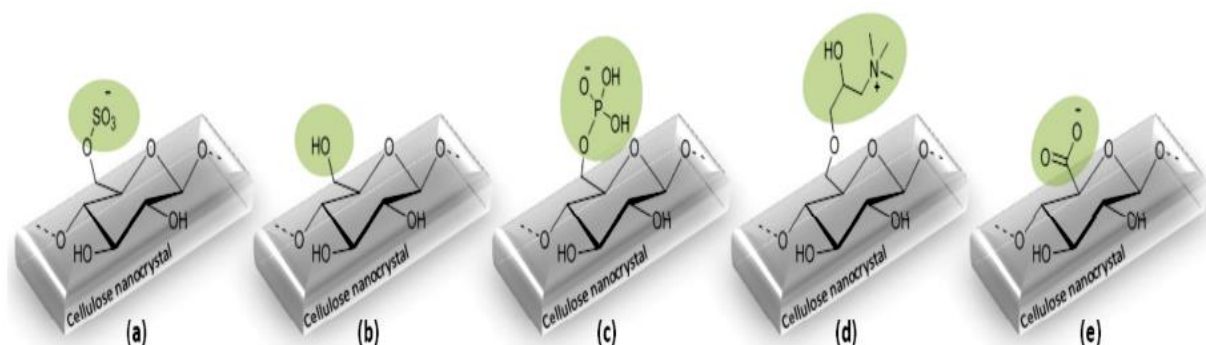


Figure I.5. Dérivatisation chimique à la surface des CNC après hydrolyse par : **(a)** H_2SO_4 , **(b)** HCl ou HBr, **(c)** H_3PO_4 , **(d)** HNO_3 suivi d'une cationisation de surface, **(e)** mélange HCl/HBr suivi d'une oxydation par le radical TEMPO [18].

I.2.1.2. Traitement par ultrasons

Les ultrasons attaquent, desserrent la surface et désorganisent les régions de la cellulose par de puissantes ondes de choc dans la phase liquide. En conséquence, les réactifs chimiques ont un meilleur accès. L'ultrasonication a été proposée pour assister l'hydrolyse acide. Egalement, pour obtenir des cristaux séparés, la suspension doit être soumise à des ultrasons à plusieurs reprises. Il a été démontré qu'en exposant la pâte aux ultrasons avant l'hydrolyse acide, le rendement en CNC pourrait être augmenté de 15% à 33% en poids par rapport à la pâte non prétraitée. Cependant, il a été constaté que les ultrasons modifiaient la forme des cristaux de forme de tige à une forme plus sphérique. De plus, la production de la cellulose nanocristalline a été obtenue par hydrolyse assistée par les ultrasons dans de l'eau ou dans l'acide maléique, bien que les rendements rapportés sont faibles : 2 à 5% dans l'eau et 10% dans l'acide maléique [19,29,30].

I.2.2. Dispersion des CNC

Les CNC sont insolubles dans les solvants courants et forment des suspensions colloïdales dans l'eau. La stabilité de ces suspensions dépend des dimensions des particules dispersées et leur charge de surface. Une modification de la surface des CNC ou l'utilisation d'un tensioactif conduit à une suspension stable dans les solvants tels que le (THF) [31].

I.2.3. Séchage

Dans la plupart des cas, les CNC sont traités en suspension aqueuse en raison de leur caractère hydrophile et la tendance à s'agglomérer pendant le séchage. Quatre méthodes de séchage ont été rapportées : (1) séchage conventionnel, (2) lyophilisation, (3) séchage supercritique (SCD) et (4) séchage par pulvérisation (SD) [32].

Parmi ces techniques de séchage, le séchage conventionnel est la méthode la moins prometteuse pour atteindre des fibres de cellulose à l'échelle nanométrique.

L'utilisation du processus par lyophilisation pour déshydrater la suspension de CNC résout le problème d'aggrégation. Cependant, une agglomération de CNC peut se produire pendant la troisième étape de lyophilisation où l'eau liée non gelée est éliminée par chauffage sous vide ; cette désorption d'eau qui ne gèle pas produit de la vapeur d'eau. La diffusion ultérieure de vapeur d'eau pourrait induire des déplacements des CNC, et donc, de plus grands faisceaux de CNC sont formés [32, 33].

I.2.4. Propriétés des nanocristaux de cellulose

I.2.4.1. Morphologie et dimension des CNC

Les nanocristaux de cellulose sous forme de bâtonnets (whiskers) dérivés des espèces tels que le coton, le lin, la ramie, le sisal, etc., ont une longueur allant de 100 nm à 700 nm et un diamètre d'environ 5 nm à 30 nm ; le tunicier avec un rapport d'aspect considérable proche de 100 ; et la cellulose bactérienne avec une longueur allant de 100 nm à plusieurs mm et d'un diamètre d'environ 5 nm à 50 nm [34].

Le rapport d'aspect, qui est défini comme le rapport de la longueur à la largeur (diamètre) est un paramètre important pour les nanocristaux cellulosiques. Il détermine les propriétés de renforcement desquelles le seuil de percolation dépend. En outre, il a été démontré que leur module de traction augmente avec le rapport d'aspect des nanoparticules. La surface spécifique a été rapportée pour les CNC extraits de fibres de sisal à une valeur de $533 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [35]. Le **tableau I.4** reporte les caractéristiques de CNC extraits à partir de quelques sources cellulosiques.

Tableau I.4. Morphologie des CNC obtenus de plusieurs sources cellulosiques par hydrolyse acide : longueur (L), diamètre (D) et le rapport d'aspects (L/D) [36].

Source	L (nm)	D (nm)	Rapport d'aspects (L/D)
Maïs	940 ± 70	6 ± 2	157
Coques de soja	503±155	4.9±1.1	100
Or végétal (<i>Eriocaulaceae</i>)	300 ± 93	4.5 ± 0.9	67
Épicéa	175 ± 62	2.8 ± 0.8	63
Loofa d'Égypte	242 ± 86	5.2 ± 1.3	46.5
Bagasse de la canne à sucre	413 ± 52	10 ± 2.5	41
Agave bleu	323 ± 113	11 ± 4	28
Acacia mangium	119± 22	7.44 ± 1.49	26
Balsa	176 ± 68	7.5 ± 2.9	24

La suppression incomplète des régions amorphes réduit le degré de cristallinité et les valeurs communément rapportées dans la littérature se situent dans la plage 54-88% pour les nanocristaux de cellulose et 45-50% pour les nanocristaux de l'amidon, selon les sources (tableau I.5) [34].

Tableau I.5. Taux de cristallinité des CNC obtenus de différentes sources [21].

Source	Taux de cristallinité (%)
Cellulose Bactérienne CB	85
Bambou	46
Biorésidu du bois issus de la production du bioethanol	75
Or végétal	91
Manioc	54
Fibre de coco	50-57
	62-66
Coton	84
Ananas	72-87
Kénaf	75-82
loofa d'Égypte	96
Cellulose microcristalline MCC	87-92
Mûrier	73
Journaux	95
Paille de riz	86-91
Sisal	75
pâte kraft	80-86
	69-89
Canne à sucre	70-87

I.2.4.2. Caractère biréfringent des CNC

L'utilisation d'acide sulfurique pour produire des CNC a pour conséquence l'obtention de suspensions aqueuses de CNC stabilisées électrostatiquement. La forme anisométrique en bâtonnets et la charge de surface négative des particules de CNC résultent en des suspensions dont la phase se sépare en une phase isotrope supérieure et une phase ordonnée inférieure, au-dessous d'une concentration critique de CNC. La phase ordonnée est un cristal liquide nématique chiral. Cet ordre chiral des CNC conduit à des effets optiques en milieu aqueux ou en films [37].

I.2.4.3. Propriétés thermiques des CNC

En règle générale, la température du début de dégradation thermique (T_d) des nanocristaux de cellulose se produit entre 200 et 300°C, mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG) [35].

I.2.4.4. Propriétés rhéologiques des suspensions de CNC

Le comportement rhéologique des suspensions de CNC est influencé par les propriétés physico-chimiques des particules. Les propriétés d'écoulement des suspensions de CNC au-dessus d'une concentration critique sont similaires à celles des solutions de polymères à cristaux liquides. Trois régions bien définies ont été observées pour des suspensions aqueuses des linters de coton :

- À faible taux de cisaillement ($<1 \text{ s}^{-1}$), la viscosité est élevée et diminue proportionnellement au taux de cisaillement. Cette diminution montre l'alignement des whiskers sous écoulement en milieu aqueux.
- À un taux de cisaillement intermédiaire ($1-10 \text{ s}^{-1}$), la diminution de la viscosité est plus faible. Cela est attribué à une organisation élevée des whiskers de cellulose en raison des interactions entre les particules.
- À des taux de cisaillement plus élevés ($>10 \text{ s}^{-1}$), cette structure ordonnée est détruite et les whiskers deviennent individuels.

Deux transitions dans le comportement rhéologique sont observées : une transition des cristaux isotropes aux cristaux liquides et du cristal liquide au gel avec l'augmentation de la concentration des CNC dans l'eau [38].

I.2.4.5. Propriétés mécaniques des CNC

Les CNC ont des propriétés mécaniques exceptionnelles car l'élimination des parties amorphes des nanofibres augmentent les liaisons hydrogènes entre les chaînes dans les régions cristallines, qui exercent un effet de renforcement [35].

Des calculs théoriques montrent des valeurs du module d'élasticité comprises entre 120 et 170 GPa. Avec la technique de diffraction des rayons X, le module du cristal de cellulose a expérimentalement été déterminé à une valeur de 138 GPa pour la cellulose-I. Depuis, cette méthode a été largement utilisée pour obtenir et confirmer le module d'élasticité des nanocristaux de cellulose avec des valeurs rapportées de 120 à 135 GPa, 138 GPa, et le maximum à 220 ± 50 GPa. Récemment, la technique spectroscopique Raman a été utilisée pour la mesure du module d'élasticité des nanocristaux de cellulose, une valeur de 143 GPa a été obtenue pour les nanocristaux de cellulose de tunicier. Les valeurs de la résistance à la traction varient entre 7500-7700 MPa [34,39].

I.2.4.6. Toxicité des CNC

La toxicité des nanomatériaux à base de cellulose dépend fortement du protocole de préparation, la source de la cellulose, le post-traitement, le temps d'exposition, mais aussi des propriétés physico-chimiques telles que la chimie de surface, la pureté, le degré d'agrégation, la morphologie et les dimensions [35].

La cellulose est généralement reconnue comme sûre et peut être utilisée comme matière première pour les matériaux en contact avec les aliments ou même comme additifs alimentaires.

À ce jour, seules quelques études ont porté sur la toxicité pulmonaire des CNC et ont constaté que les matériaux CNC ont suscité selon la dose un stress oxydatif, une lésion tissulaire et des réponses inflammatoires [40,41].

Dans une étude plus récente, **O'Connor et coll.** [42] ont évalué la toxicité par inhalation des CNC et aucun effet indésirable des CNC sur les animaux n'a été observé. Cependant, l'étude n'impliquait pas la caractérisation des CNC ; les propriétés des particules inhalées : la taille, la morphologie et la charge de surface sont donc inconnues.

Deux études seulement sur la toxicité orale des CNC, ont été rapportées pour déterminer la toxicité orale aiguë ainsi que la toxicité orale lors des administrations quotidiennes pendant les traitements répétés des CNC, aucun effet négatif des CNC n'a été observé et la dose létale médiane a été établie être supérieure à 2000 mg/kg [43].

I.2.5. Modification chimique des nanocristaux de cellulose

La réactivité élevée des groupements hydroxyles omniprésents en surface des nanomatériaux cellulosiques offrent la possibilité de modification via des réactions chimiques et des opportunités pour développer de nouveaux nanomatériaux fonctionnels. En effet, le polymère dispose de trois groupes hydroxyles réactifs en C2, C3 et C6 accessibles à la conversion typique de l'alcool primaire et secondaire des groupements–OH [44,35].

Des approches pour la modification des CNC au cours de l'hydrolyse ont été réalisées : avec de l'acide sulfurique pour fixer les groupes sulfates sur la surface de la CNC et avec l'acide phosphorique pour fixer les groupes phosphoriques. Au cours de cette réaction, des réactifs, tels que l'anhydride acétique, sont ajoutés pour obtenir des CNC acétylés en une seule étape.

Une oxydation TEMPO ou une cationisation de la surface de la CNC donnent des groupes latéraux chargés.

Une modification chimique sur des nanowhiskers de chitine avec l'anhydride alcénysuccinique, l'isocyanate de phényle et l'isocyanate d'isopropényl- α , α' -diméthylbenzyle a été effectuée pour améliorer leur dispersion dans des solvants organiques. L'analyse par diffraction des rayons X a confirmé que la nanostructure cristalline des CNC était préservée [44].

D'autres modifications de la surface des nanocristaux de cellulose telles que l'acétylation et la silylation ont été rapportées. Des agents de couplage ont été également utilisés pour la modification des CNC [45].

I.2.6. Les défis liés à la production commerciale des CNC

À ce jour, le développement de procédés d'extraction des CNC économiques et respectueux de l'environnement est le défi majeur à surmonter. En particulier, la réduction du coût de production des CNC.

La production commerciale de nanocristaux est basée sur l'hydrolyse avec de l'acide sulfurique. L'utilisation d'un acide fort concentré présente un certain nombre d'inconvénients importants tels que les risques de manipulations, la corrosivité et l'incompatibilité environnementale. D'autres défis importants à relever sont :

- i) la valorisation du flux de liqueur résiduaire et de l'acide sulfurique résiduel, ainsi que son utilisation qui pourrait réduire les coûts de production ;
- ii) le rendement faible qui a un impact important sur le coût final de la CNC ;
- iii) un procédé fiable de production avec une taille, un rapport d'aspect et une chimie de surface uniformes.

- iv) des méthodes de séchage efficace des suspensions aqueuses de CNC qui maintiendra les dimensions nanométriques et diminue les coûts de transport, élevé dans le cas des suspensions aqueuses [46].

I.2.7. Applications des nanocristaux de cellulose

Une large gamme d'applications est envisagée pour les nanomatériaux de cellulose dans de nombreux secteurs. Leur production industrielle augmente rapidement, plusieurs entreprises qui produisent déjà à l'échelle de tonnes par jour, intensifiant la quête pour de nombreux produits dans différents secteurs.

I.2.7.1. Matériaux composites

L'addition de nanomatériaux de cellulose dans une matrice polymère pour préparer des nanocomposites est probablement l'application principale de ces matériaux en raison de leurs propriétés mécaniques intrinsèques. Grâce à leur taille nanométrique, des films composites très minces avec de bonnes propriétés mécaniques et fonctionnelles peuvent être obtenus [35,47,48].

I.2.7.2. Papier

Des applications potentielles pour les nanomatériaux celluloses dans la fabrication de papier et de carton comme agent de renforcement. La résistance à la traction, la résistance à la fissuration, la densité, la perméabilité aux gaz, la capacité de retenir les charges et les colorants adsorbés sont améliorés par ces nanoparticules. Du papier transparent renforcé par des nanomatériaux celluloses est utilisé pour la conservation et la restauration du patrimoine culturel [35,47].

I.2.7.3. Revêtement

Des CNC ont été utilisés pour recouvrir des films plastiques dans les emballages souples. Les CNC ont réduit le frottement tout en maintenant les propriétés optiques du revêtement. Les effets irisés peuvent être exploités avec le revêtement des nanomatériaux celluloses [35].

I.2.7.4. Emballage

Les nanomatériaux celluloses peuvent être utilisés dans des emballages fibreux, plastique, complexe ou un emballage en mousse. L'emballage des aliments et des boissons est un secteur en croissance où les nanomatériaux de cellulose peuvent être utilisés pour empêcher la détérioration du contenu, remplacer l'utilisation de mousses à base de polystyrène, car ils peuvent servir de vecteurs de certaines substances actives tels que les antioxydants et les antimicrobiens [35].

I.2.7.5. Industrie alimentaire

La viscosité élevée à faibles concentrations des nanoparticules rendent les nanomatériaux de cellulose très intéressants comme substitut de graisse et substitut hypocalorique pour les additifs glucidiques utilisés comme agent gélifiant, porteur d'arôme ou stabilisant de suspension dans une grande variété de produits alimentaires [35].

I.2.7.6. Adhésives

L'utilisation des nanomatériaux cellulosiques dans les adhésifs pour le bois améliore leurs performances d'adhérence. Il devrait également améliorer la dureté et le module de l'adhésif, mais aussi son comportement au fluage. Il réduit également les émissions des composés organiques volatiles (COV) des adhésifs traditionnels utilisés dans le bois et les panneaux stratifiés. Cependant, son contenu est limité par l'augmentation élevée de la viscosité causée par son addition [35].

I.2.7.7. Encres et impression

Des dispersions de polymères contenant de la CNC ont été utilisées comme encres biréfringents. Les nanomatériaux cellulosiques peuvent améliorer la thixotropie et le maintien de forme de la pâte d'impression dans l'impression 3D. Un moyen pour l'impression 3D des architectures composites pures et composites renforcées par CNC par écriture directe de solution aqueuse viscoélastique concentrée et des encres à base de monomères à CNC ont été développés [35].

I.2.7. 8. Construction

Les films de nanomatériaux de cellulose peuvent remplacer le verre ou le plastique pour les fenêtres, comme une couche supplémentaire pour promouvoir les propriétés de barrière pour UV ou IR. Également composant de matériaux de construction pour les bâtiments ou en tant que biomousses en isolation. L'addition de matériaux cellulosiques aux ciments et les mélanges de béton peuvent accélérer le processus d'hydratation de la cure de ciment, modifier la rhéologie et améliorer la résistance à la flexion [35].

I.2.7.9. Electronique

Les films de nanomatériaux cellulosiques peuvent être utilisés à la place des plastiques ou des verres pour les panneaux d'affichage flexibles et les appareils électroniques. Des CNC ont été introduits dans les composites électroniques avec des couches d'oxyde d'étain pour un transistor à effet de champ organique souple. Un processus d'impression à grande vitesse commun utilisé dans la fabrication électronique appelé Broll to roll peut être adapté aux nanomatériaux cellulosiques [23,35,48].

I.2.7.10. Energie

Des films souples à base de nanomatériaux de cellulose ont été testés pour les applications de stockage d'énergie en remplacement aux séparateurs épais et rigides utilisés dans les batteries lithium-ion ou les batteries incluant des électrodes, électrolytes et séparateurs. Des panneaux solaires flexibles et des électrodes photoélectrochimiques sont à l'étude pour la récupération d'énergie solaire [23,36,47,48].

I.2.7.11. Capteurs

De nombreux capteurs (bio) conventionnels pourraient bientôt être transférés aux nanomatériaux cellulosiques et révolutionner ainsi les technologies de détection conventionnelles [35].

I.2.7.12. Détergent/Emulsions

L'auto-assemblage des particules nanométriques aux interfaces a été exploité dans la stabilisation d'émulsions de Pickering pour des facteurs essentiels tels que la possibilité de renouvellement, la stabilité chimique, la faible toxicité et la biocompatibilité [35].

I.2.7.13. Filtration

Les nanomatériaux à base de cellulose auraient également un grand potentiel dans les applications de filtrations et des membranes utilisées pour la purification d'eau et d'air comme adsorbants. La présence de sites actifs permet l'incorporation de fractions chimiques pouvant améliorer l'efficacité de la liaison des polluants à la surface. Le dessalement de l'eau de mer, la filtration des cellules sanguines pendant les transfusions ou le piégeage de produits chimiques dangereux dans les cigarettes peuvent être envisagés [35,48].

I.2.7.14. Biomédical

Un nombre croissant d'applications sont envisagées pour les nanomatériaux de cellulose en tant que matériau biomédical, à l'échelle moléculaire (squelette de tissu pour culture cellulaire, excipient dans des compositions pharmaceutiques, administration de médicaments, enzyme/immobilisation et reconnaissance des protéines), à l'échelle biomatériaux macroscopiques (substituts des vaisseaux sanguins et tissus mous, réparation et guérison de la peau, du tissu de cartilage et des os, matériaux antimicrobiens).

Des CNC modifiés sont proposés dans la livraison ciblée de médicaments chimiothérapeutiques. Récemment, des systèmes basés sur la CNC comme inhibiteurs viraux (ineffectivité des alphavirus) ont été démontrés et peuvent également être appliqués à d'autres virus, par exemple le VIH [35,48].

I.2.7.15. Cosmétique

Les nanomatériaux de cellulose peuvent trouver des applications potentielles en produits cosmétiques grâce à leurs propriétés rhéologiques. Leurs propriétés d'irisation peuvent également être exploitées [35].

I.2.7.16. Hygiène

Les nanomatériaux cellulosiques peuvent être transformés en mousses et aérogels. Ces matériaux sont extrêmement poreux et capable de stocker de grandes quantités d'eau qui peuvent être utilisés pour les pansements et les couches [35].

I.2.7.17 - Fluides de forage

L'extraction d'hydrocarbures (les fluides de forage et agent d'inondation) est une application potentiellement intéressante à grande échelle pour les nanomatériaux cellulosiques. En utilisant les CNC comme additif, la proportion des boues de forage perdues dans les trous géologiques peut être réduite au minimum et aider également à limiter les dommages aux formations, améliorer les caractéristiques des boues et un meilleur rendement des autres additifs à des doses inférieures. Les nanocristaux de cellulose peuvent remplacer les polymères classiques dans les fluides de forages [35].

I.3. Matériaux composites à charge végétales**I.3.1. Le composite bois/plastique "WPC"**

Le terme WPC (Wood Polymer Composite) fait référence à tous les composites contenant des fibres végétales dans des matrices thermodurcissables ou thermoplastiques.

Les limites liées au développement des composites sont : (i) la stabilité thermique des fibres, (ii) les caractéristiques d'adhésion de surface des fibres aux matrices et (iii) la dispersion des fibres dans les composites [49,2,6].

I.3.1.1. Interface matrice/renfort

La dispersion du renfort est un paramètre qui influence les propriétés physico-mécaniques du composite. Une mauvaise dispersion crée des défauts et influence ainsi la répartition des contraintes au sein du composite [50]. La notion d'adhésion ne peut être dissociée de la nature des surfaces impliquées dans la formation d'un contact interfaciale au niveau moléculaire entre les différents composés. Différentes théories ont été proposées afin d'expliquer la nature des forces et/ou interactions mises en jeu lors du processus d'adhésion, on peut citer ainsi :

- **Liaison mécanique**

La liaison mécanique est assurée par un accrochage du polymère au niveau des pores et des irrégularités de la surface des fibres.

- **Liaison physique (attraction électronique)**

La cohésion entre les deux matériaux est assurée à travers une double couche électrique. Il s'agit des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes.

- **Théorie de diffusion**

Cette théorie décrit l'adhésion de deux blocs de polymères de même nature (auto-adhésion) assurée par l'interpénétration des chaînes de polymères.

- **Liaison chimique**

La fibre et la matrice peuvent être liées par des liaisons covalentes ou ioniques hautement énergétiques [51, 52].

I.3.1.2. Modification de l'interface

a. Modifications physiques

Les méthodes de modifications physiques impliquent une fibrillation de surface qui modifie la structure et les propriétés de surface de la fibre et ainsi influence la liaison mécanique avec la matrice. On peut citer les traitements par décharges diélectriques tels que le Corona et le plasma froid et par exposition aux rayonnements laser, ultraviolet ou gamma [51,1].

b. Modifications chimiques

Les propriétés des composites dépendent des composants individuels et de leur compatibilité interfaciale. Une mauvaise compatibilité entre les fibres et les matrices polymères en raison de la polarité des fibres entraîne une dispersion non uniforme des fibres au sein de la matrice conduisant à de faibles propriétés mécaniques. En général, des agents dispersants et/ou des agents de couplage ou une modification chimique des fibres sont nécessaires. L'acylation, l'éthérification, le permanganate de potassium, le peroxyde, le traitement alcalin, le greffage par copolymérisation, le traitement aux silanes et le traitement aux isocyanates améliorent l'adhésion fibre-matrice des composites à base de fibres lignocellulosiques et réduisent également le gain d'humidité [1,49,52,53].

Egalement, les traitements de surface sont utilisés pour éliminer des constituants amorphes tels que l'hémicellulose et la lignine pour des niveaux plus élevés de cristallinité et une résistance plus élevée à la dégradation thermique qui s'associe à la teneur en cellulose au niveau de la fibre [6].

- **Traitement au Silane**

Les molécules de silane bifonctionnelles agissent comme un lien entre la résine et la cellulose par des liaisons chimiques. La formule chimique générale du silane est X-Si-R (**figure I.6**). R est généralement un radical organique, qui peut réagir avec la résine et X est un atome de chlore, qui peut s'hydrolyser pour former un groupe silanol dans la solution aqueuse et celui-ci réagit avec le groupe hydroxyle de la surface de la cellulose [1,54].

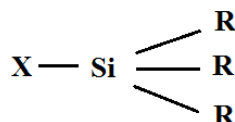


Figure I.6. Structure chimique générale du silane.

- **Traitement à l'isocyanate**

L'isocyanate a un groupe fonctionnel N=C=O, sensible à la réaction avec le groupe hydroxyle de la cellulose et la lignine dans les fibres et forment de fortes liaisons covalentes [1,54].

- **Acrylation, anhydride maléique et traitement au titanate**

Les fibres sont généralement traitées par l'acide acrylique à des conditions de concentrations, temps d'immersion et une température donnés pour le greffage de la cellulose. Le traitement des fibres naturelles avec le copolymère à l'anhydride maléique AM fournit des liaisons covalentes à travers l'interface. Les composés tels que les complexes de chrome et les titanates sont utilisés comme agents de couplage également [1,54].

- **Greffage par copolymérisation**

Le greffage chimique par copolymérisation consiste à fixer à la surface d'une fibre un polymère approprié qui agit comme un agent interfaciale et améliore la liaison entre la fibre et la matrice [1,2,54].

- **Imprégnation des fibres**

Les fibres sont imprégnées de monomère liquide compatible avec le polymère puis ces monomères sont polymérisés in-situ [1,2].

- **Mercerisation**

La mercerisation est une méthode de modification des fibres de cellulose par un traitement alcalin. En plus de la formation d'un plus grand nombre de vides, la mercerisation a un effet sur la composition chimique des fibres, le degré de polymérisation et l'orientation moléculaire des cristallites celluloses dues à l'élimination des substances de cimentation comme la lignine et l'hémicellulose.

Une trempe dans du permanganate de potassium (KMnO_4) peut être effectuée après le traitement alcalin augmentant ainsi le nombre de sites réactifs possibles et permettant un meilleur mouillage des fibres.

Des réactions de substitution des groupes OH des molécules de cellulose en présence de solution alcaline peuvent être utilisées, ils comprennent l'acétylation et la cyanoéthylation [1,2,54].

- **Traitement aux peroxydes**

Les peroxydes organiques se décomposent facilement en radicaux libres ($\text{RO}\cdot$), qui réagissent avec l'atome d'hydrogène de la matrice et les fibres de cellulose [54].

I.3.1.3. Influence des traitements chimiques sur les propriétés des composites

Les propriétés des composites dépendent des composants individuels et la compatibilité interfaciale fibre-matrice. Par conséquent, des traitements chimiques sont indispensables pour modifier et optimiser les propriétés de surface des fibres et leur adhésion aux matrices polymères. Plusieurs travaux ont rapporté l'influence de divers types de modifications chimiques sur les propriétés des composites thermoplastiques renforcés de fibres végétales [54]. Les effets de la modification des fibres sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites sont énoncés ci-dessous.

a. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des composites ont fait l'objet de plusieurs recherches qui ont permis de mieux comprendre les paramètres gérant les interactions matrice-renfort [2,55]. La résistance à la traction est plus sensible aux propriétés de la matrice, tandis que le module dépend des propriétés des fibres. Pour améliorer la force de traction, une forte adhésion à l'interface et l'orientation des fibres est nécessaire alors que le taux de fibres, le mouillage des fibres dans la phase matricielle et un rapport d'aspect des fibres élevé déterminent le module de traction. Pour une bonne résistance aux chocs, un niveau d'adhérence optimale est nécessaire [2].

Les fibres de cellulose de bagasse (FCB) modifiées par le dioxyde de zirconium sont incorporées dans du polyéthylène haute densité (PEHD). Une étude de ces composites pour un taux de charge entre 5 et 40% a montré une augmentation significative du module de Young avec un gain de 122.4% par rapport à celui du PEHD pur. A un taux de charge de 40%, les composites présentent une bonne résistance au choc, par contre une chute de l'allongement à la rupture est observée [55].

Koohestani et coll. [56] a démontré l'efficacité du traitement au silane sur le composite polyéthylène haute densité PEHD/fibres de bois auxquels on rajoute du silicate traité par le vinyl-triméthoxy et l' amino-éthylamino-propyltriméthoxy silane. L'ajout de 1% de minéraux modifiés par vinyle a augmenté le module de conservation jusqu'à 19%.

Les fibres d'eucalyptus blanchies selon le processus de Kraft a augmenté jusqu'à 119 et 95% le module de traction et de flexion, respectivement, des composites à base de polyamide-6 chargé à 30% en poids préparés par extrusion co-rotative à deux vis, alors qu'une perte de 62% de la résistance au choc est observée [57].

Deux méthodes de traitement chimique par l'anhydride maléique greffé sur du PVC (PVC-g-AM) comme compatibilisant et une modification de surface de la farine des grignons d'olive par benzylation sont menées sur le composite polychlorure de vinyle PVC/grignons d'olive (10, 20 et 30%) préparés par extrusion. Une amélioration de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture est observée pour les composites modifiés. L'ajout du compatibilisant conduit également à une diminution du module de Young par rapport au composite non traité [58].

b. Propriétés thermiques

La limitation majeure des fibres lignocellulosiques est la température maximale de leurs mise en œuvre dans les composites. La transformation de ces composites affecte les propriétés finales des matériaux qui nécessitent des conditions particulières en raison des variations de la température et des contraintes de cisaillement [6,59].

La dégradation thermique des composites à matrice polymérique renforcés par des fibres lignocellulosiques est comprise entre 240°C et 355°C, inférieures à celles de la dégradation des matrices polymériques, ce qui est attribuée à la décomposition des fibres lignocellulosiques [60].

Chung et coll. [61] ont amélioré la stabilité thermique des composites à base du PLA et des fibres de kéraf avec différents temps d'acétylations. En effet, les résultats ont montré que le composite kéraf-PLA non traité se dégrade à des températures plus faibles par rapport au composite PLA-kéraf acétylé et la stabilité thermique des composites s'améliore avec l'augmentation du degré d'acétylation du kéraf.

Une amélioration de la stabilité thermique est observée aussi avec les composites d'ester vinylique/abaca (VE/AF) traité par l'héxaméthylidisiloxane (HMDS) [62]. La formation d'une liaison siloxane compatible avec les groupes fonctionnels de la matrice et des fibres conduit à

une augmentation de la température de début de décomposition qui se traduit par une meilleure résistance thermique.

I.4. Matériaux nanocomposites

Généralités

Dans le domaine des composites, une alternative intéressante à l'utilisation de fibres est le renforcement des polymères avec des nanocharges. Ces nanocomposites sont définis comme des matériaux biphasés constitués d'une matrice dans laquelle sont dispersées des particules inorganiques ou organiques nanodimensionnelles avec des propriétés de morphologie et de chimie de surface particulières.

Parmi les nanomatériaux étudiés, les CNC ont suscité un énorme intérêt pour leur origine biologique. Les premiers composites rapportés à partir de whiskers de cellulose remontent à 1995 où les CNC de tunicine ont été mélangés avec un copolymère de poly (styrène-acrylate de co-butyle) [18,47,63,64].

I.4.1. Approche de percolation

C'est une théorie statistique, qui peut être appliquée à tout système impliquant un grand nombre d'espèces susceptibles d'être reliés et qui prédit que l'amélioration des propriétés des composites nécessite la présence d'une quantité de charge suffisamment élevée et correctement dispersée pour former une structure continue dans la matrice.

Le seuil de percolation est défini comme la fraction volumique critique séparant les deux états de la formation et non formation de ce réseau. Plusieurs paramètres, tels que la dispersion homogène de la charge, le rapport d'aspect des nanoparticules et la force des interactions charge/charge peut modifier la valeur du seuil de percolation. De plus, les propriétés mécaniques des nanocomposites augmentent généralement avec la teneur de CNC jusqu'au seuil de percolation. Des teneurs plus élevées en CNC altèrent ces propriétés [23,64].

I.4.2. Propriétés des nanocomposites renforcés de CNC

I.4.2.1. Cristallisation des nanocomposites CNC

Plusieurs auteurs ont rapporté que les CNC agissent comme agent nucléant, augmentant notamment le degré de cristallinité (χ_c), la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f) du polymère. Les CNC conduisent à des lamelles cristallines de polymère plus denses et à un nombre élevé de noyaux hétérogènes pour la cristallisation [36]. D'autre part, lorsque les CNC agissent comme un agent anti-nucléation, une diminution de T_c est observée,

comme il a été rapporté par **Chen et coll. [65]** et **Lv et coll. [66]**. La cristallinité du polymère après l'ajout des CNC est liée non seulement à la capacité de nucléation des CNC, mais aussi à l'amélioration des interactions à l'interface matrice/charge. **Pei et coll. [67]** ont préparé des nanocomposites à base de poly(l-lactide) (PLLA) renforcés avec des CNC partiellement silylés par moulage. Ils ont rapporté que le taux de cristallinité du polymère passe de 14,3% à 30,4% après l'addition de 1% en poids de CNC fonctionnalisés. Cette augmentation significative n'a pas été observée lorsque des CNC non modifiés sont utilisés. Un phénomène de transcristallisation est rapporté pour les whiskers de tunicine en tant que renforts dans les matrices semi-cristallines telles que le polyhydroxyoctanoate (PHO) et l'amidon plastifié au glycérol [68,69]. **Noishiki et coll. [70]** ont également observé en étudiant les composites fibroïnes de soie/whiskers de tunicine, un changement dans la conformation des chaînes de fibroïnes d'une structure aléatoire à ordonnée.

I.4.2.2. Propriétés rhéologiques

Le comportement rhéologique des nanocomposites renforcés de CNC dépend de la concentration des CNC, de la forme et la taille des CNC, du rapport d'aspect, de la chimie de surface, des propriétés rhéologiques de la matrice et de la température du système.

L'addition de CNC à faible quantité produit un comportement non newtonien. De plus, tous les composites contenant des CNC ont affiché un comportement d'amincissement par cisaillement avec une fréquence croissante, indiquant que la viscosité est fonction de la fréquence. Les courbes de la viscosité des composites à plus forte concentration ne montrent pas un plateau newtonien à basses fréquences. L'augmentation de la viscosité complexe et le comportement non newtonien ont indiqué l'altération de la dynamique de la chaîne polymère avec l'introduction des CNC. De plus, les interactions matrice/CNC et les interactions CNC/CNC peuvent influencer la formation de la structure du réseau physique et en même temps la destruction progressive de la structure avec l'augmentation du taux de cisaillement. Cela entraîne aussi un comportement d'amincissement par cisaillement [38].

Mariano et coll. [71] ont préparé des nanocomposites à base de CNC, utilisant du PLLA modifié avec un groupe imidazolium (Im-PLLA) en tant que surfactant et le PLA en tant que matrice. Ils ont observé que l'ajout d'une grande quantité de CNC (10 et 20% en poids) augmente la viscosité des nanocomposites. Cependant, **Pinheiro et coll. [72]** qui ont étudié l'effet des CNC modifiés sur le comportement rhéologique des nanocomposites CNC/poly(butyrate adipate téréphtalate) (PBAT), ont noté que la viscosité du système

diminue à mesure que la concentration en CNC modifiée augmente. **Ben Azouz et coll. [73]** ont suivi les propriétés rhéologiques de poly (oxyéthylène) (PEO) renforcés par les CNC (solution aqueuse) et a observé que la viscosité de la suspension décroît d'abord lorsque le contenu de la CNC augmente jusqu'à 6% en poids, puis augmente pour la suspension à 9% en poids.

Alloin et coll. [74] ont étudié l'influence des procédés de transformation (coulée/évaporation et extrusion) sur les propriétés rhéologiques des nanocomposites du PEO. Ils ont noté une viscosité élevée du système nanocomposite préparée par coulée/évaporation, suggérant la formation d'un réseau percolant de CNC dans le matériau par cette technique. **Zhou et coll. [75]** a rapporté que le module de conservation G' et le facteur de perte $\tan \delta$ du composite polyacrylamide (PAM)/CNC peut varier avec différents rapports d'aspect de CNC. Le G' a diminué et le plateau $\tan \delta$ a augmenté avec des dimensions de CNC plus faibles.

I.4.2.3. Propriétés thermiques

La dégradation thermique des matières cellulosiques limite l'application des CNC, mais dans certains cas, les propriétés thermiques de la matrice s'améliorent après l'ajout de CNC [29].

George et coll. [76] ont utilisé les CNC issus de cellulose bactérienne dans du poly(alcool vinylique) (PVA), le composite présente de meilleures propriétés thermiques que le PVA pur.

L'introduction de 3% en poids ou plus de CNC de tunicine dans du poly (copolymère styrène/acrylate de butyle) (S-co-BuA) offre une stabilité thermique au composite jusqu'à la température du début de dégradation de la cellulose (227°C) [77]. **Siquera et coll. [78]** a rapporté que l'introduction des CNC n'affecte pas significativement les paramètres thermiques des composites, cependant à des températures au-dessus de T_g , l'effet de stabilisation augmente avec l'augmentation de la concentration des CNC dans la matrice.

I.4.2.4. Propriétés mécaniques

L'utilisation des CNC dans différentes matrices polymères pour obtenir des nanocomposites avec des propriétés mécaniques améliorées est importante pour le meilleur emploi de ces matériaux dans différents domaines (**tableau I.6**). Les dimensions et le rapport d'aspect élevé des CNC ont un impact plus important sur la rigidité mécanique du nanocomposite que sa fraction volumique. L'effet du renforcement mécanique est principalement dû à la cristallinité de la matrice induite par les CNC [36,79]. **Dubief et coll. [80]** ont étudié le composite à base de poly hydroxyoctanoate (PHO) amorphe renforcé avec des microcristaux de tunicine et d'amidon. 10% en poids de microcristaux d'amidon (avec un rapport d'aspect proche de

l'unité) sont nécessaires pour un effet de renforcement comparable à celui fourni par seulement 1% en poids de whiskers de tunicine. **Pinheiro et coll. [72]** ont observé que l'allongement à la rupture du PBAT augmente avec l'ajout des CNC modifiés. Cette propriété diminue lorsque la teneur en CNC passe de 3 à 7% en poids.

Tableau I.6. Propriétés mécaniques améliorées pour les nanocomposites à base de CNC [36].

Matrice	Technique de transformation	Taux de charge	Résistance à la traction σ (MPa)	Module d'élasticité E (GPa)	Allongement à la rupture ϵ (%)
PBS	Polymérisation in-situ	0.5	42.1>54.3	0.69>0.83	230>357
PBAT	Etat fondu	7	22<12.4	0.05>0.08	544.5<567.4
PBAT	Coulée au solvant	10	6.3>7.2	0.06>0.12	10.2<5.8
PBAT	Etat fondu	10	5.8=5.8	0.06>0.08	30<20
PBAT	Etat fondu	0.5	11<9.7	0.04>0.12	927<558
PLA	Coulée au solvant	5	55<54	1.3>1.6	9<7
PHB	Coulée au solvant	5	25<23	1.4>1.8	4<3
PLA	Coulée au solvant	2.5	40>51	-	4.3<5.6
PLA	Etat fondu	5	43>46	2400>4400	90<18
PLLA	Coulée au solvant	2	48.3>58.6	1.1>1.4	31.1<8.3

I.4.2.5. Propriétés de barrière

Les propriétés de barrière au gaz et à l'humidité sont des paramètres importants pour plusieurs applications, notamment l'emballage [66,81]. Bien que les CNC soient hydrophiles en raison de leurs groupes OH, leur efficacité a été prouvée pour augmenter la résistance à l'eau des matrices polymères. Cet effet a été attribué aux fortes interactions des liaisons hydrogènes entre les CNC et la matrice, améliorant la cohésion du matériau, ainsi qu'à la cristallinité élevée des CNC [64].

Saxena et coll. [82] ont utilisé des CNC dans des films de xylane/sorbitol pour préparer des membranes barrière et biodégradables. L'ajout de 10% de CNC réduit de 74% les propriétés de transmission de l'eau. Ces films présentent une perméabilité à l'oxygène considérablement réduite par rapport à la matrice pure.

La possibilité d'augmenter les propriétés de barrière des nano-biocomposites PLA renforcés de nanocristaux de cellulose non modifiés et modifiés par un tensioactif par la méthode d'évaporation du solvant est récemment démontrée [83]. Une réduction de 34% dans la

perméabilité à la vapeur d'eau a été obtenue avec des films à 1% en poids des nanocristaux de cellulose modifiés et non modifiés, de bonnes propriétés de barrière à l'oxygène ont été aussi observées.

L'effet des CNC modifiés par un surfactant (s-CNC) et des CNC non modifiés comme phase de renforcement dans du poly acide lactique (PLA) pur et du mélange PLA/poly(butylène succinate) (PBS) ont fait l'objet d'une étude par **Luzi et coll. [84]**. Les résultats ont confirmé l'amélioration des propriétés de barrière par les nanocharges celluloses du PLA et du mélange PLA/PBS sans affecter la biodégradabilité des films.

I.4.3. Biodégradation des nanocomposites renforcés de CNC

L'amélioration des propriétés de biodégradation des différentes matrices polymères biodégradables grâce à l'ajout de CNC comme charge ont été mises en évidence récemment [36,72]. La vitesse de dégradation du polymère est fortement augmentée en présence d'eau en raison de l'hydrolyse des chaînes de polymères. Cette dégradation est favorisée par le caractère hydrophile des CNC [36]. **Pinheiro et coll. [72]** ont observé une perte de poids élevée dans les nanocomposites à base de PBAT renforcés par des CNC non modifiés par rapport à ceux renforcés par des CNC modifiés. Dans la dégradation enzymatique, les bactéries aérobies consomment les CNC, ce qui augmente la porosité de la matrice polymère [36].

I.4.4. Mise en œuvre des nanocomposites renforcés de CNC

Les techniques de transformation ont un impact important sur les performances des nanocomposites à base de nanocristaux de cellulose. En général, il existe deux approches pour incorporer la CNC dans une matrice [29,85] :

- La polymérisation in-situ (avant la formation de chaînes polymères),
- La post-polymérisation.

I.4.4.1. Polymérisation in-Situ

La préparation de nanocomposites à base de CNC par la polymérisation in-situ est généralement réalisée dans un solvant, dans lequel les monomères sont solubles et les CNC dispersibles. Cette méthode permet la dispersion des CNC et la formation du réseau de percolation de CNC et/ou d'une réaction de réticulation entre les monomères et les CNC [85].

I.4.4.2. Films nanocomposites par évaporation du solvant « Solvent casting »

La méthode de coulée au solvant est une technique largement étudiée et utilisée pour la transformation des nanocomposites de nanocristaux de cellulose à l'échelle laboratoire mais non exploité à l'échelle industrielle [81,86].

I.4.4.3. Extrusion

Très peu d'études sont rapportées concernant la transformation des nanocomposites renforcés de CNC par extrusion. Généralement, l'extrusion a été réalisée en injectant la suspension de nanocristaux de cellulose dans le polymère fondu pendant le processus d'extrusion comme il a été rapporté dans l'étude sur les nanocomposites PLA/CNC [86]. Le principal défi de cette technique réside dans la dispersion faible et l'agglomération des CNC à l'intérieur de la matrice polymère. Un autre inconvénient de cette technique est la possibilité de l'endommagement des CNC par la température élevée requise ou par les contraintes de cisaillements employées [29]. Arrieta *et coll.* [87] a montré que l'approche Masterbatch suivi d'une extrusion conduit à une distribution plus homogène des CNC dans le mélange PLA/poly(hydroxybutyrate) (PHB) renforcés par des nanocristaux de cellulose.

I.4.4.4. Électrofilage

Des travaux sont rapportés sur l'utilisation de l'électrofilage des CNC dans des polymères hydrosolubles en utilisant de l'eau comme solvant et des CNC modifiés dans des milieux organiques. Cependant, la dispersion des CNC peut diminuer lors du passage de l'échelle laboratoire à une production à grande échelle de nanocomposites [29].

I.4.4.5. Assemblage couche par couche

L'assemblage couche par couche (Layer by Layer LbL) des CNC anioniques avec une variété de polyélectrolytes cationiques a d'abord été utilisé avec le polycation poly-(chlorure de diméthyldiallylammonium) PDDA, qui a montré une bonne dispersion des CNC. Cette méthode est considérée comme l'une des plus prometteuses pour assurer l'immobilisation des CNC à l'intérieur de la matrice polymère [29].

Références

- [1] J. George, M.S. Sreekala et S. Thomas, « A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites », *Polymer Engineering and Science*, Vol. 41, No. 9, pp 1471–1485, **2001**.
- [2] D.N. Saheb et J.P. Jog, « Natural fiber polymer composites : A review », *Advances in Polymer Technology*, Vol. 18, No. 4, pp 351–363, **1999**.
- [3] S.N. Monteiro, F.P.D. Lopes, A.P. Barbosa, A.B. Bevitori, I. L.A.D. Silva et L.L.D. Costa, « Natural lignocellulosic fibers as engineering materials—an overview », *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 42, No. 10, pp 2963–2974, **2011**.
- [4] B. Arnoul-jarriault, « Extraction des hémicelluloses de pâtes papetières pour la production de pâte à dissoudre », *Thèse de doctorat*, Université de Grenoble, France, 216 P, **2006**.
- [5] J. Astruc, « Extraction et compatibilisation de nanocristaux de cellulose issus de résidus lignocellulosiques pour le renforcement de biocomposites », *Thèse de doctorat*, Université de Sherbrooke, Canada, 114 P, **2018**.
- [6] P.H.F. Pereira, M. de F. Rosa, M.O.H. Cioffi, K.C.C. de C. Benini, A.C. Milanese, H.J.C. Voorwald et D.R. Mulinari, « Vegetal fibers in polymeric composites : a review », *Polímeros*, Vol. 25, No. 1, pp 9–22, **2015**.
- [7] A. Debboub, « Hydrolyse enzymatique de la biomasse lignocellulosique : nouvelle technologie de prétraitement et de catalyse », *Thèse de doctorat*, Université de Trois-Rivières, Canada, 166 P, **2012**.
- [8] A. Diop, « Extraction, dépolymérisation et valorisation de la lignine KRAFT de la liqueur noire », *Thèse de doctorat*, Université de Trois-Rivières, Canada, 189 P, **2014**.
- [9] J. Le roux, « Modification des fibres cellulosiques : amélioration des propriétés hydrophiles des pates bisulfites », *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux, France, 193 P, **2003**.
- [10] D. Bendahou, « Nouveaux matériaux nanoporeux et bio-hybrides à base de nanoparticules minérales et/ou cellulosiques : Relation structure/propriétés », *Thèse de doctorat*, Université de Bretagne-sud, France, 235 P, **2015**.
- [11] F. Chambon, « Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène », *Thèse de doctorat*, Université de Lyon, France, 199 P, **2011**.
- [12] J. Leboucher, « Valorisation des anas de lin sous forme de nanocelluloses », *Thèse de doctorat*, Université de Le Havre Normandie, France, 198 P, **2019**.

- [13] K. Jedvert et T. Heinze, « Cellulose modification and shaping – a review », *Journal of Polymer Engineering*, Vol. 37, No. 9, pp 1-16, **2017**.
- [14] A. Dufresne, « Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 29, pp 1–8, **2017**.
- [15] M. Mariano, N. El Kissi et A. Dufresne, « Cellulose nanocrystals and related nanocomposites : Review of some properties and challenges », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 2, No. 12, pp 791–806, **2014**.
- [16] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen et J. Youngblood, « Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites », *Chemical Society Reviews*, Vol. 40, No. 7, pp 3941-3994, **2011**.
- [17] H. Håkansson et P. Ahlgren, « Acid hydrolysis of some industrial pulps : Effect of hydrolysis conditions and raw material », *Cellulose*, Vol.12, No. 2, pp 177–183, **2005**.
- [18] M. Börjesson et G. Westman, « Crystalline nanocellulose — preparation, modification, and properties », *Chapitre7, in: Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends, edited by. IntechOpen*, Londre, Angleterre, pp 159-191, **2015**.
- [19] J. Mao, H. Abushammala, N. Brown et M.-P. Laborie, « Comparative assessment of methods for producing cellulose I nanocrystals from cellulosic sources », *Chapitre 2, in: Nanocelluloses : Their Preparation, Properties, and Applications, edited by. Agarwal et al., ACS Symposium Series; American Chemical Society*, Washington, Etats Unis d'Amérique, pp 19-53, **2017**.
- [20] H.L. Charreau, M. Foresti et A. Vazquez, « Nanocellulose patents trends: A comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose », *Recent Patents on Nanotechnology*, Vol. 7, No. 1, pp 56–80, **2012**.
- [21] A. Blanco, M.C. Monte, C. Campano, A. Balea, N. Merayo et C. Negro, « Nanocellulose for industrial use », *Chapitre 5, in: Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, edited by. Elsevier Inc.*, Amsterdam, Pays-Bas, pp 74–126, **2018**.
- [22] S. Dong, A.A. Hirani, K.R. Colacino, Y.W. Lee et M. Roman, « Cytotoxicity and cellular uptake of cellulose nanocrystals », *Nano Life*, Vol. 2, No. 03, pp 1-11, **2012**.
- [23] M.A.S. Azizi Samir, F. Alloin et A. Dufresne, « Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field », *Biomacromolecules*, Vol. 6, No. 2, pp 612–626, **2005**.

- [24] P.P. Zhang, D.S. Tong, C.X. Lin, H.M. Yang, Z.K. Zhong, W.H. Yu et C.H. Zhou, « Effects of acid treatments on bamboo cellulose nanocrystals », *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, Vol. 9, No. 5, pp 686–695, **2014**.
- [25] Q.Q. Wang, J.Y. Zhu, R.S. Reiner, S.P. Verrill, U. Baxa et S.E. McNeil, « Approaching zero cellulose loss in cellulose nanocrystal (CNC) production : Recovery and characterization of cellulosic solid residues (CSR) and CNC », *Cellulose*, Vol. 19, pp 2033–2047, **2012**.
- [26] M. Ioelovich, « Optimal conditions for isolation of nanocrystalline cellulose particles », *Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 2, No. 2, pp 9–13, **2012**.
- [27] T. Kos, A. Anžlovar, M. Kunaver, M. Huskić et E. Žagar, « Fast preparation of nanocrystalline cellulose by microwave-assisted hydrolysis », *Cellulose*, Vol. 21, No. 4, pp 2579–2585, **2014**.
- [28] A.N. Korotkov, I.V. Voskoboinikov, S.A. Konstantinova, L.S. Gal'braikh et A.I. Mikhailov, « Some observations on obtaining cellulose nanocrystals », *Fibre Chemistry*, Vol. 43, pp 339–343, **2012**.
- [29] L. Brinchi, F. Cotana, E. Fortunatiet J.M. Kenny, « Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 94, No. 1, pp 154–169, **2013**.
- [30] P.B. Filson et B.E. Dawson-Andoh, « Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials », *Bioresource Technology*, Vol. 100, pp 2259–2264, **2009**.
- [31] J. Araki, M. Wada, S. Kuga et T. Okano, « Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 142, No. 1, pp 75–82, **1998**.
- [32] Y. Peng, D.J. Gardner et Y. Han, « Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method », *Cellulose*, Vol. 19, No. 1, pp 91–102, **2011**.
- [33] P. Lu et Y.L. Hsieh, « Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and Network », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 82, pp 329–36, **2010**.
- [34] N. Lin, J. Huang et A. Dufresne, « Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review », *Nanoscale*, Vol. 4, No. 11, pp 3274–3294, **2012**.
- [35] A. Dufresne, « Nanocellulose processing properties and potential applications », *Current Forestry Reports*, Vol. 5, pp 76–89, **2019**.

- [36] F.V. Ferreira, A. Dufresne, I.F. Pinheiro, D.H.S. Souza, R.F. Gouveia, L.H.I. Mei et L.M.F. Lona, « How do cellulose nanocrystals affect the overall properties of biodegradable polymer nanocomposites : A comprehensive review », *European Polymer Journal*, Vol. 108, pp 274-285, **2018**.
- [37] S. Beck, J. Bouchard et R. Berry, « Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose », *Biomacromolecules*, Vol. 12, No. 1, pp 167–172, **2011**.
- [38] Y.C. Ching, M. Ershad Ali, L.C. Abdullah, K.W. Choo, Y.C. Kuan, S.J. Julaihi et N.-S. Liou, « Rheological properties of cellulose nanocrystal-embedded polymer composites : a review », *Cellulose*, Vol. 23, No. 2, pp 1011–1030, **2016**.
- [39] Q. Wu, Y. Meng, S. Wang, Y. Li, S. Fu, L. Ma et D. Harper, « Rheological behavior of cellulose nanocrystal suspension : influence of concentration and aspect ratio », *Journal of Applied Polymers Science*, Vol. 131, pp 40525-40533, **2014**.
- [40] N. Yanamala, M.T. Farcas, M.K. Hatfield, E.R. Kisin, V.E. Kagan, C.L. Geraci et A.A. Shvedova, « In vivo evaluation of the pulmonary toxicity of cellulose nanocrystals: A renewable and sustainable nanomaterial of the future », *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, Vol. 2, No. 7, pp 1691–1698, **2014**.
- [41] M.J.D. Clift, E.J. Foster, D. Vanhecke, D. Studer, P. Wick, P. Gehr et C. Weder, « Investigating the interaction of cellulose nanofibers derived from cotton with a sophisticated 3D human lung cell coculture », *Biomacromolecules*, Vol. 12, No. 10, pp 3666–3673, **2011**.
- [42] B. O'Connor et R. Berry Goguen, « Commercialization of cellulose nanocrystal (NCC) production : A business case focusing on the importance of proactive EHS management », *Chapitre 10, in : Nanotechnology Environmental Health and Safety, edited by Elsevier Inc., Amsterdam, Pays-Bas*, pp 225–246, **2014**.
- [43] M. Roman, « Toxicity of Cellulose Nanocrystals : A Review », *Industrial Biotechnology*, Vol. 11, No. 1, pp 25–33, **2015**.
- [44] N. Duran, A. Paula Lemes et B. Seabra, « Review of cellulose nanocrystals patents : preparation, composites and general applications », *Recent Patents on Nanotechnology*, Vol. 6, No. 1, pp 16–28, **2012**.
- [45] I. Siró et D. Plackett, « Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials : a review », *Cellulose*, Vol. 17, No. 3, pp 459–494, **2010**.
- [46] W.P.F. Neto, « Etude morphologique des nanocristaux de cellulose et application nanocomposites », *Thèse de doctorat, université de Grenoble, France*, 141 P, **2017**.

- [47] K. Ben Hamou, « Extraction de nanofibrilles de cellulose à structure et propriétés contrôlées : caractérisation, propriétés rhéologiques et application nanocomposites », *Thèse de doctorat*, Université de Grenoble, France, 231 P, **2015**.
- [48] M. Ramos, A. Valdés et M.C. Garrigós, « Multifunctional applications of nanocellulose-based nanocomposites », *Chapitre 6, in : Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements, edited by. Elsevier Inc., Amsterdam, Pays-Bas, pp 177–204, 2016*.
- [49] A. Ashori, « Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries ! », *Bioresource Technology*, Vol. 99, No. 11, pp 4661–4667, **2008**.
- [50] J.P. Kim, T.H. Yoon, S.P. Mun, J.M. Rhee et J.S. Lee, « Wood–polyethylene composites using ethylene–vinyl alcohol copolymer as adhesion promoter », *Bioresource Technology*, Vol. 97, No. 3, pp 494–499, **2006**.
- [51] M. Ragoubi, « Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne », *Thèse de doctorat*, Université Nancy 1, France, 186 P, **2010**.
- [52] M. El boustani, « Modification des fibres végétales par un procédé écologique : effets sur la microstructure et la compatibilité avec les matrices polymériques », *Thèse de doctorat*, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada, 206 P, **2016**.
- [53] R.M. Rowell, P. Field et R. Jacobson, « Utilization of natural fibers in plastic composites, problems and opportunities », *Journal of Thermoplastic Composites Materials*, Vol. 15, No. 4, pp 281–300, **1997**.
- [54] S. Kalia, B.S. Kaith et I. Kaur, « Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review », *Polymer Engineering and Science*, Vol. 49, No. 7, pp 1253–1272, **2009**.
- [55] D.R. Mulinari, H.J. Voorwald, M.O. Cioffi et M.L. da Silva, « Cellulose fiber-reinforced high-density polyethylene composites—Mechanical and thermal properties », *Journal of Composite Materials*, Vol. 51, No. 13, pp 1807–1815, **2016**.
- [56] B. Koohestani, I. Ganetri et E. Yilmaz, « Effects of silane modified minerals on mechanical, microstructural, thermal, and rheological properties of wood plastic composites », *Composites Part B: Engineering*, Vol. 111, pp 103–111, **2017**.
- [57] F.C. Fernandes, R. Gadioli, E. Yassitepe et M.-A. De Paoli, « Polyamide-6 composites reinforced with cellulose fibers and fabricated by extrusion: Effect of fiber bleaching on

mechanical properties and stability », *Polymer Composites*, Vol. 38, No. 2, pp 299–308, **2015**.

[58] H. Aouat, D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, Y. Grohens et I. Pillin, « Effects of interface modification on composites based on olive husk flour », *Materials Today: Proceedings*, **2020**.

[59] B. Ringuette, « Matériaux composites à base de chanvre », *Thèse de doctorat*, université Laval, Québec, Canada, 103 P, **2011**.

[60] S.N. Monteiro, V. Calado, R.J.S. Rodriguez et F.M. Margem, « Thermogravimetric behaviour of natural fibres reinforced polymer composites-an overview », *Materials Science and Engineering A*, Vol. 557, pp 17-28, **2012**.

[61] T.J. Chung, J.W. Park, H.J. Lee, H.J. Kwon, H.J. Kim, Y.K. Lee et W. Tai Yin Tze, « The improvement of mechanical properties, thermal stability, and water absorption resistance of an eco-friendly PLA/Kenaf biocomposite using acetylation », *Applied Sciences*, Vol. 8, No. 3, pp 376-389, **2018**.

[62] S.N. Ahmed, M.N. Prabhakar, Siddaramaiah et J.I. Song, « Influence of silane-modified Vinyl ester on the properties of Abaca fiber reinforced composites », *Advances in Polymer Technology*, Vol. 37, No. 6, pp 1970-1978, **2017**.

[63] A.K. Bharimalla, S.P. Deshmukh, N. Vigneshwaran, P.G. Patil et V. Prasad, « Nanocellulose-polymer composites for applications in food packaging : Current status, future prospects and challenges », *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 56, No. 8, pp 805–823, **2016**.

[64] H.M.C. Azeredo, M.F. Rosa et L.H.C. Mattoso « Nanocellulose in bio-based food packaging applications », *Industrial Crops and Products*, Vol. 97, pp 664–671, **2017**.

[65] J. Chen, D. Wu, K.C. Tam, K. Pan et Z. Zheng, « Effect of surface modification of cellulose nanocrystal on nonisothermal crystallization of poly(β -hydroxybutyrate) composites », *Carbohydrates Polymers*, Vol. 157, pp 1821–1829, **2017**.

[66] Q. Lv, C. Xu, D. Wu, Z. Wang, R. Lan et L. Wu, « The role of nanocrystalline cellulose during crystallization of poly(ϵ -caprolactone) composites: Nucleation agent or not ? », *Composites. Part A Applied Science Manufacturing*, Vol. 92, pp 17–26, **2017**.

[67] A. Pei, Q. Zhou et L.A. Berglund, « Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(l-lactide) (PLLA) - crystallization and mechanical property effects », *Composites Science Technology*, Vol. 70, pp 815–821, **2010**.

- [68] A. Dufresne, M.B. Kellerhals et B. Witholt, « Transcrystallization in mcl-PHAs/cellulose whiskers composites », *Macromolecules*, Vol. 32, No. 22, pp 7396-7401, **1999**.
- [69] M.N. Angles et A. Dufresne, « Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites : 2. Mechanical behavior », *Macromolecules*, Vol. 34, No. 9, pp 2921-2931, **2001**.
- [70] Y. Noshiki, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga et J. Magoshi, « Mechanical properties of silk fibroin-microcrystalline cellulose composite films », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, No. 13, pp 3425-3429, **2002**.
- [71] M. Mariano, F. Pilate, F.B. de Oliveira, F. Khelifa, P. Dubois, J.-M. Raquez et A. Dufresne, « Preparation of cellulose nanocrystal-reinforced poly(lactic acid) nanocomposites through noncovalent modification with PLLA-based surfactants », *ACS Omega*, Vol. 2, pp 2678–2688, **2017**.
- [72] I.F. Pinheiro, F.V. Ferreira, D.H.S. Souza, R.F. Gouveia, L.M.F. Lona, A.R. Morales et L.H.I. Mei, « Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals », *European Polymer Journal*, Vol. 97, pp 356-365, **2017**.
- [73] K. Ben Azouz, E.C. Ramires, W. Van den Fonteyne, N. El Kissi et A. Dufresne, « Simple method for the melt extrusion of a cellulose nanocrystal reinforced hydrophobic polymer », *ACS Macro Letters*, Vol. 1, pp 236–240, **2012**.
- [74] F. Alloin, A. D'Apréa, A. Dufresne, N. El Kissi et F. Bossard, « Poly(oxyethylene) and ramie whiskers based nanocomposites: influence of processing: extrusion and casting/evaporation », *Cellulose*, Vol. 18, pp 957–973, **2011**.
- [75] C. Zhou, R. Chu, R. Wu et Q. Wu, « Electrospun polyethylene oxide/cellulose nanocrystal composite nanofibrous mats with homogeneous and heterogeneous microstructures », *Biomacromolecules*, Vol. 12, pp 2617–2625, **2011**.
- [76] J. George, K.V. Ramana, A.S. Bawa et Siddaramaiah, « Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites », *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 48, pp 50–57, **2011**.
- [77] A. Dufresne, « Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological sources », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 6, pp 322–330, **2006**.
- [78] G. Siquera, J. Bras et A. Dufresne, « Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation properties and applications », *Polymers*, Vol. 2, pp 728–765, **2010**.

- [79] A. Dufresne, « Cellulose nanomaterials as green nanoreinforcements for polymer nanocomposites », *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 376, No. 2112, pp 1-23, **2017**.
- [80] D. Dubief, E. Samain et A. Dufresne, « Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly(α -hydroxyoctanoate) nanocomposite materials », *Macromolecules*, Vol. 32, No. 18, pp 5765-5771, **1999**.
- [81] E. Fortunati, W. Yang, F. Luzi, J. Kenny, L. Torre et D. Puglia, « Lignocellulosic nanostructures as reinforcement in extruded and solvent casted polymeric nanocomposites : an overview », *European Polymer Journal*, Vol. 80, pp 295–316, **2016**.
- [82] A. Saxena et A. J. Ragauskas, « Water transmission barrier properties of biodegradable films based on cellulosic whiskers and xylan », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 78, No. 2, pp 357–360, **2009**.
- [83] E. Fortunati, M. Peltzer, I. Armentano, L. Torre, A. Jiménez et J.M. Kenny, « Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nanobiocomposites », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 90, pp 948–956, **2012**.
- [84] F. Luzi, E. Fortunati, A. Jiménez, D. Puglia, D. Pezzolla, G. Gigliotti, J.M. Kenny, A. Chiralt et L. Torre, « Production and characterization of PLA_PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres », *Industrial Crops and Products*, Vol. 9, No.25, pp 276-289, **2016**.
- [85] C. Miao et W.Y. Hamad, « Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites : A critical review », *Cellulose*, Vol. 20, No. 5, pp 2221–2262, **2013**.
- [86] K. Oksman, AP. Mathew, D. Bondeson et I. Kvien, « Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites », *Composites Science and Technology*, Vol. 66, No. 15, pp 776–2784, **2006**.
- [87] M.P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, E. Rayon, J. Lopez et J.M. Kenny, « Multifunctional PLA-PHB/cellulose nanocrystal films processing, structural and thermal properties », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 107, pp 16-24, **2014**.

Extraction, caractérisation et application des nanocristaux de cellulose dans les nanocomposites polymériques

PARTIE EXPERIMENTALE

MATERIAUX ET METHODES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

« Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves et ensuite de les vérifier »

Pierre Gilles DE GENNE

II. MATERIAUX ET METHODES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Introduction

Ce chapitre est consacré aux données techniques concernant les matériaux utilisés au sein de notre étude, les différents protocoles d'extraction des fibres de cellulose et des CNC, de modification des CNC ainsi que les procédures utilisées dans l'élaboration des composites et nanocomposites. Les techniques expérimentales de caractérisation effectuées pour l'étude des propriétés des matériaux préparés vont être aussi exposées.

II.1. Présentations des matériaux et réactifs utilisés

II.1.1. Matrices

a. Ethylène alcool vinylique EVOH

L'éthylène/alcool vinylique (EVOH) est utilisé en tant que matrice pour la préparation des composites ainsi que les nanocomposites. C'est un produit commercialisé sous le numéro "25067-34-9" de la marque Sigma Aldrich, sous forme de granulés opaques, d'une densité de 1.14 et une T_f de 165°C.

Le poly (éthylène-co-alcool vinylique) est un copolymère semi-cristallin composé d'unités monomère d'éthylène et d'alcool vinylique. L'unité répétitive d'EVOH a la structure chimique suivante : $-(CH_2-CH_2)_m-(CH_2-CH-OH)_n$. Les propriétés de l'EVOH diffèrent largement selon sa composition. La teneur en alcool vinylique est responsable des propriétés de barrière exceptionnelles du matériau tandis que l'éthylène offre une bonne résistance à l'humidité ainsi que de bonnes propriétés mécaniques et thermiques [1,2].

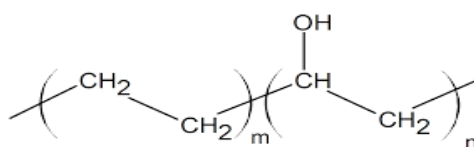


Figure II.1. Structure du copolymère EVOH.

b. Polypropylène PP

Le polypropylène appartient à la famille des polyoléfines. Sa formule chimique est de forme- $[CH_2-CH_2-CH_3]_n$. Le polypropylène utilisé est un produit commercialisé sous la marque "PP, HG385MO" et synthétisé par "Borouge", sous forme de granulés opaques. C'est un homopolymère thermoplastique semi-cristallin qui a une densité de 0.91 et un indice de fluidité de 25g /10min (230°C/2.16 kg).

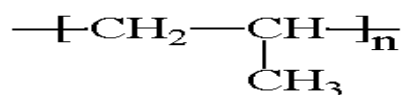


Figure II.2. Structure du polypropylène.

II.1.2. Les fibres naturelles

Les fibres sont issues de plantes sauvages appelées El Diss et El Retma, collectées en Octobre dans la région de Ain El Kbira, Sétif (Algérie).



Figure II.3. Plantes utilisées : (a) El Diss et (b) El Retma.

II.1.3. Polypropylène greffé-Anhydride Maléique (PP-g-AM)

Le PP-g-AM utilisé est un polypropylène greffé à l'anhydride maléique commercialisé par Cromptan "Unioroyal Chemical" sous le nom de polybond 3200. Il est souvent utilisé aussi comme compatibilisant pour les mélanges de polypropylène avec les polymères polaires tels que le nylon [3]. Ce produit est sous forme de granulés transparents avec un indice de fluidité de 11.5 g/10 min, une masse volumique de 0.91g /cm³ et une T_f d'environ 160-170°C.

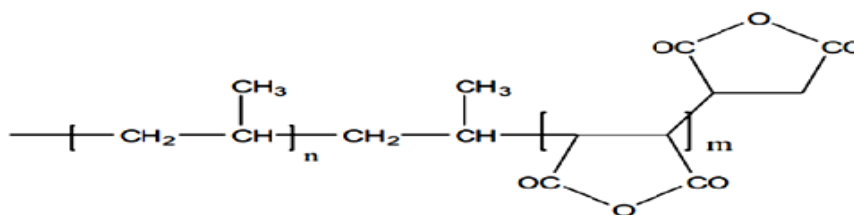


Figure II.4. Structure du PP-g-AM.

II.1.4. Le peroxyde

Les peroxydes sont des composés chimiques, organiques ou inorganiques, des oxydants très actifs qui se caractérisent par leurs propriétés oxydantes et une grande instabilité. Les propriétés des peroxydes sont essentiellement dues à la présence de deux atomes d'oxygène voisins liés entre eux (-O-O-), qui constituent le groupement "peroxy". Ce sont, en effet, des composés adéquats pour former des radicaux libres et initier des réactions chimiques radicalaires (polymérisation, oxydation, réticulation...). Leurs structure générale est ROOR'.

Le groupe fonctionnel est ainsi très réactif et peut réagir en tant qu'oxydant (cas le plus

courant) ou réducteur (pour quelques composés tels que le peroxyde d’hydrogène) afin d’atteindre des degrés d’oxydation plus stables. Ils se décomposent facilement sous l’effet de la chaleur pour générer des radicaux libres fortement réactifs, car ils possèdent un électron libre et sont caractérisés par une courte demi-vie (10^{-3} s au moins) [4].

Le peroxyde de Dicumyle "DCP" utilisé est à 99% actif, fournis par Acros (Belgique). Il est sous forme de poudre blanche, sa température de décomposition est de 140°C.

II.1.5. Autres réactifs utilisés

Les caractéristiques essentielles des autres produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont regroupées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1. Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans cette étude.

Produits chimiques	Structure moléculaire	Masse molaire (g/mol)	Densité	Pureté (%)	Entreprise productrice
Acétone	C ₃ H ₆ O	58.08	079	-	Scharlau
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	0.79	-	Scharlau
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	2.13	-	Biochem, chemopharma
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	1.05	99-100	GPR, Rectapur
Eau oxygénée	H ₂ O ₂	34.01	-	-	Biochem chemopharma
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98.07	1.84	96-98	Biochem, chemopharma
Chlorite de sodium	NaClO ₂	90.44	-	80	Sigma Aldrich
Méthanol	CH ₃ OH	32.04	0.79	-	Scharlau
Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	0.865	-	Sigma Aldrich, Biochem chemical pharma
Acide nitrique	HNO ₃	63,01	1,40	-	Riedel-de Haën
Dimethylsulfoxyde (DMSO)	(CH ₃) ₂ SO	78.13	1.101	99.8	Sigma Aldrich
Tétraborate de sodium décahydraté (Borax)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381,372	2.367	99	Sigma Aldrich
Xylène	(C ₆ H ₄)(CH ₂) ₂	106.17	0.866	-	Sigma Aldrich
Anhydride maléique	C ₄ H ₂ O ₃	98.06	1.48	98	Sigma Aldrich (63210)

II.2. Réalisation des échantillons

II.2.1. Traitement préliminaires des tiges de plantes

Tout d'abord, les tiges d'El Diss (D) et El Retma (R) ont été découpées en petits morceaux, lavées et séchées dans une étuve, réduites en poudre dans un moulin d'épices et enfin tamisées par passage dans un tamis pour obtenir une granulométrie de particules $\leq 100 \mu\text{m}$. Les poudres obtenues dans cette étape sont réparties en différentes fractions et conservées pour la suite des travaux.

II.2.2. Extraction de la cellulose

La 1^{ère} fraction de poudre est traitée pour l'extraction de la cellulose ; l'objectif de ces traitements chimiques est l'élimination de l'hémicellulose et la lignine pour l'isolation des fibres cellulosiques.

La poudre est lavée avec de l'eau distillée puis séchée à 100°C pendant 24h avant d'être traitée avec un mélange toluène/éthanol 50/50 (v/v) à température ambiante pendant 4h dans un ballon surmonté d'un condenseur de vapeurs. Après plusieurs séries de lavages, le précipité est séché à 105°C pendant 24h. Un deuxième traitement est effectué avec un mélange de (HNO_3 /solution d'éthanol) (1/4) emmené à ébullition au bain-marie pendant 1h sous agitation magnétique dans un ballon surmonté d'un condenseur de vapeur. Cette étape est répétée 3 fois. Un lavage répété est ensuite effectué à l'eau chaude jusqu'à élimination complète des restes de la solution. La poudre obtenue est séchée à 105°C jusqu'à un poids constant. Les fibres cellulosiques CF_D et CF_R sont d'une couleur jaune.

II.2.3. Extraction des CNC

1. Principe

La préparation des CNC dans les différentes études est basée sur le protocole proposé par **Revol et coll.** [5] et les conditions d'extractions ont été optimisées au cours des années. Dans le cas de cette étude, les CNC ont été préparés en utilisant deux méthodes différentes. La deuxième méthode suit les conditions rapportées précédemment par **Hammiche et coll.** [6] où l'environnement et les conditions atmosphériques des plantes de l'alfa utilisée comme source pour les CNC sont proches de celles des plantes d'El Diss et El Retma utilisées dans la présente étude. Ce protocole implique trois étapes essentielles, qui pourraient être décrites comme suit. La première étape consiste en un prétraitement qui vise à l'isolement de la cellulose par élimination totale ou partielle de la lignine et de l'hémicellulose. Un traitement chimique avec un acide fort est effectué pour hydrolyser les parties amorphes de la cellulose.

Enfin, les CNC obtenus sont dispersés dans l'eau pour avoir une solution stable grâce aux charges négatives à leurs surfaces.

2. Protocole d'extraction des CNC des fibres d'El Diss

-Méthode I

Une 2^{ème} fraction de la poudre obtenue dans l'étape de prétraitement est lavée à l'eau distillée puis séchée. La poudre récupérée est traitée par une solution NaOH (5%) à 70°C pendant 1h à trois reprises. La pâte obtenue est lavée à l'eau distillée, séchée puis blanchie avec une solution de H₂O₂ (20%) à 70°C pendant 90min suivies d'un lavage et séchage.

L'hydrolyse des fibres blanchies est effectuée par de l'acide sulfurique H₂SO₄ (40%) à 45°C avec un rapport 1/10 (Pâte blanchie/Acide) pendant 45min dans un bain marie. A la fin de la réaction, 100 ml d'eau désionisée sont ajoutées. La solution obtenue est centrifugée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée dans une centrifugeuse Universal 16 à 4000 tr/min pendant 10min. On utilise une solution de NaOH à 1% pour ajuster à 7 le pH de la solution de CNC puis centrifugée à nouveau, ainsi, une solution de CNC_{DA} est obtenue.

-Méthode II

Une troisième fraction de poudre est utilisée dans l'extraction des CNC selon le protocole suivant avec un traitement par un mélange acétone/éthanol (38/62) (v/v) pendant 24h. Les fibres traitées par ce mélange sont soumises à un traitement par une solution alcaline de NaOH à 3% pendant 2h sous agitation magnétique dans un bain-marie à une température de 80°C. L'opération est répétée cinq fois, un lavage à l'eau distillée est effectué après chaque traitement pour éliminer la solution alcaline résiduelle.

Le blanchiment est effectué avec un mélange (chlorite de sodium/acide acétique glacial) composé de parties égales d'un tampon d'acétate (27 g de NaOH et 75 ml d'acide acétique glacial, dilué dans 1 L d'eau distillée) et de chlorite aqueux (17 g de NaClO₂ dans 1 L d'eau distillée) à 120°C pendant 2h sous agitation magnétique. Cette procédure est répétée quatre fois.

L'hydrolyse des fibres blanchies est réalisée avec une solution d'acide sulfurique à 65% à 50°C dans un bain-marie pendant environ 1h sous agitation. Immédiatement après l'hydrolyse acide, la suspension est diluée 10 fois avec de l'eau distillée pour arrêter la réaction. Des lavages successifs dans une centrifugeuse (Universal 16) à 5000 tr/min pendant 30min sont ensuite effectués. Deux types de CNC (CNC_{DF} et CNC_R) sont ainsi obtenus.

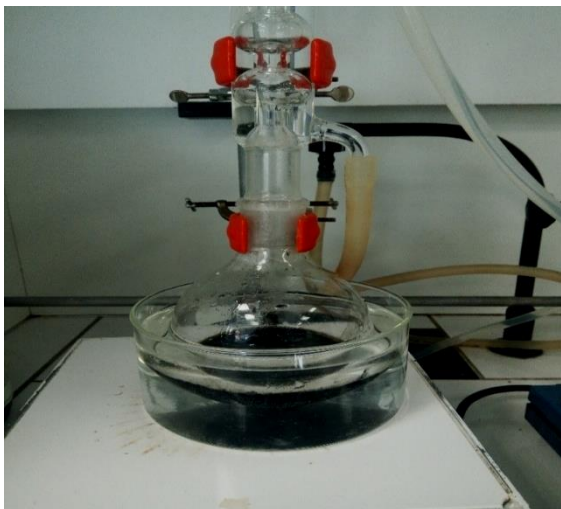


Figure II.5. Réaction d'hydrolyse acide des CNC.

- Traitements aux ultrasons

Pour obtenir une solution stable et une meilleure dispersion des nanocristaux de cellulose, les solutions de CNC (CNC_{DA} , CNC_{DF} et CNC_{R}) d'une concentration de $\sim 0,4\%$ en masse sont traitées aux ultrasons par un générateur ultrasonique à fréquence de 20 kHz pendant 120min dans un bain-marie à l'aide d'un processeur à ultrasons Vibra-Cell™ (130 W).

II.2.4. Modification des CNC

- Désulfatation des CNC utilisés comme charge dans la matrice PP

Les CNC obtenus après centrifugation sont à nouveau dispersés dans de l'eau distillée (6% en poids) et mis dans un bain à ultrasons pendant 10 min puis on leur ajoute 150 ml d'une solution de NaOH (1% en poids), le tout est mis sous agitation à une température de 60°C pendant 3h. Les CNC sont de nouveau lavés à l'eau distillée par centrifugation à 4000 tr/min pendant 15min.

- Acétylation des CNC de coton

Les CNC ont été obtenus à partir du coton industriel (Cotiflex, EURL Saffec) selon la méthode décrite ci-dessus. L'estérification est réalisée en milieu acide avec des anhydrides correspondant à l'acide pour obtenir des acétates de cellulose.

Une solution de 0.1 g de CNC dans 0.5 ml d'acide acétique glacial a été préparée et maintenue sous agitation magnétique pendant 45min, à 35°C. On a introduit par la suite 0.2 ml d'acide acétique glacial et 0.0007 ml de H_2SO_4 comme catalyseur de réaction. Le mélange est laissé pendant 1h à 35°C. Une fois le mélange refroidi, 0.3 ml d'anhydride acétique et 0.004 de H_2SO_4 sont ajoutés, le tout maintenus à température ambiante pendant 15 minutes, puis on chauffe jusqu'à une température de 50°C. La réaction continue pendant 3h. De nouveau, un lavage/filtration par passage dans la centrifugeuse à 4000 tr/min pendant 10min et enfin un

séchage à température ambiante à 50°C pendant 24h. Les CNC_{Cm} obtenus sont à nouveau re-dispersés dans l’eau par ultrasons puis lyophilisés à T = -55°C.

II.3.6. Préparation des composites EVOH/El Diss et EVOH/El Retma (EVOH/CF)

Les fibres de cellulose (issues de l’étape II.3.2) et l'EVOH sont préalablement placés dans une étuve à 50°C pendant une nuit pour éliminer une éventuelle eau adsorbée à la surface. Ensuite, les deux fibres traitées (El Diss et El Retma) sont mélangées avec l'EVOH dans une extrudeuse à double vis co-rotative (micro compounder MiniLab de Thermo Scientific Haake, Allemagne), à 200°C, une vitesse de vis à 100 tr/min et un temps de mélange fixé à 8min. Tous les échantillons ont été préparés avec la même procédure.

Les mélanges (EVOH/fibres de cellulose) sont ajoutés progressivement en trois charges dans l’extrudeuse (EVOH, fibres de cellulose puis EVOH) en raison du volume élevé des fibres de cellulose, qui risquent de bloquer l’appareil. Les différentes formulations préparées sont rapportées dans le **Tableau II.2**. Les mélanges récupérés sont découpés manuellement, compressés à 200°C en films et plaques de 1 mm d’épaisseur dans une mini presse hydraulique.

Tableau II.2. Composition des composites EVOH/CF.

Formulation	El Diss (% m)	El Retma (% m)	EVOH (% m)
EVOH	-	-	100
EVOH/CF _D 5%	5	-	95
EVOH/CF _R 5%	-	5	95
EVOH/CF _D 10%	10	-	90
EVOH/CF _R 10%	-	10	90



Figure II.6. Mini extrudeuse

II.2.6. Préparation des nanocomposites EVOH/CNC_D

La méthode de coulée/évaporation a été utilisée pour préparer les nanocomposites EVOH/CNC :

1. Films nanocomposites EVOH/CNC_D non traités :

Un mélange d'EVOH et de DMSO à 10% (m/v) est placé dans un bain-marie à 140°C sous agitation continue pendant 30min. En parallèle, les CNC_D (0,4%) sont mis sous ultrasons pendant 2h dans un bain à température ambiante. La solution de CNC est mise dans une ampoule puis ajoutée goutte à goutte dans la solution d'EVOH sous agitation continue à la température de 140°C, jusqu'à homogénéisation, suivie d'une sous agitation du mélange pendant 5min (Vibra-Cell™ (130 W), fréquence de 20 kHz). Le mélange est versé dans une boîte préalablement chauffée puis séchée dans un four à 60°C jusqu'à évaporation de l'eau et du DMSO. Les films obtenus sont immergés dans de l'eau pendant 24h pour éliminer les traces de DMSO puis séchés à 60°C.

2. Films nanocomposites traités EVOH/CNC_D :

Des composites EVOH/CNC_D/BOR ont été préparés selon la même procédure décrite ci-dessus pour les nanocomposites non traités. 10 ml d'une solution de borax à 4% en masse sont ajoutés au polymère sous agitation avant d'être versés dans la boîte à pétri.

Tableau II.3. Composition des nanocomposites EVOH/CNC_D.

Formulation	CNC _D (% m)	EVOH (%m)
EVOH	-	100
EVOH/CNC _D 1%	1	99
EVOH/CNC _D 3%	3	97

II.2.7. Préparation des nanocomposites PP/CNC_D

1. Méthode I (Echange de solvant) :

Le masterbatch est un mélange en solution de la matrice avec le solvant correspondant. Pour le PP il s'agit du xylène.

La dispersion des CNC désulfatés dans du xylène a été réalisée par échange de solvant en partant du solvant le plus polaire vers un solvant apolaire par successions de cycles de centrifugation et passage aux ultrasons. Après élimination de l'eau et précipitation du culot des CNC par centrifugation, de l'éthanol est ajouté. La suspension obtenue est soumise aux ultrasons pendant 10min pour une meilleure dispersion, puis centrifugée à nouveau à 4000 tr/min pendant 20min pour éliminer le solvant (le cycle est répété 3 fois). La même opération est répétée ensuite avec l'acétone, le méthanol et enfin le xylène.

2. Méthode II (compatibilisation par PP-g-AM)

- Synthèse PP-g-AM/CNC

4 g de CNC dans 15 ml de xylène sont introduits dans un bain à ultrasons pendant 30min. 1g de PP est ajouté à la suspension de CNC dans le xylène après avoir mené la solution à 140°C dans un bain de l’huile. Après dissolution totale du PP (40min), 0.2 g d’anhydride maléique et 0.002 g de DCP sont ajoutés. La réaction est maintenue pendant 2h. Le mélange PP-g-AM/CNC est lavé par centrifugation puis séché.

- Préparation du master batch pour les CNC non greffés et greffés

La suspension CNC/xylène et les (CNC-g-AM) redispersés dans du xylène sont à nouveau traitées par ultrasons pendant 10min, le PP avec un rapport (1/4) en poids est ajouté aux deux suspensions de CNC. Le PP-g-AM est ajouté à la suspension de CNC non greffés et le tout est mis sous agitation mécanique (Heidolph RZR 2041) à 140°C jusqu’à dissolution complète du PP et PP-g-MA. Après homogénéisation des deux mélanges (PP/PP-g-AM/CNC), le tout est plongé dans l’eau distillée puis récupéré sous forme de masse solide avant d’être séché à 60°C pendant 24h.

Tableau II.4. Composition du masterbatch

Formulation	CNC (%m)	PP-g-AM (%m)	PP (%m)
Masterbatch	80	20	-
	5	/	95

- Préparation des nanocomposites PP/PP-g-AM/CNC par voie fondue

Dans un mélangeur interne (brabender), on mélange le PP avec le masterbatch précédemment préparés à une vitesse de 50 trs/min et une température de 190°C pour un temps de mélange de 8 minutes. A la fin du cycle, le mélange est récupéré, refroidi à l'air libre puis broyé. Les formulations élaborées sont rapportées dans le **Tableau II.5**.

Tableau II.5. Compositions des formulations PP/PP-g-AM/CNC étudiées.

Formulation	Masterbatch (%m)	PP (%m)
PP	-	100
PP/PP-g-AM/CNC 1%	1	99
PP/ PP-g-AM/CNC 3%	3	97
PP/ PP-g-AM/CNC 5%	100	-
PP/CNC-g-AM 1 %	1	99
PP/CNC-g-AM 3 %	3	97
PP/CNC-g-AM 5 %	100	-

II.2.8. Préparation des échantillons PP/CNC_D

Les différentes formulations obtenues après broyage et un préalable étuvage sont compressées en éprouvettes (choc) et des films (pour les tests structuraux et éprouvettes de traction) à l'aide d'une presse hydraulique de marque Carver™ hydraulic press (Hampton, New Hampshire, USA). Le moulage par compression est effectué selon les conditions et l'ordre suivants : Température des deux plateaux : 190°C, préchauffage : t= 10min, compression, préchauffage : t= 5min, dégazage 5 fois, compression, t= 5min, refroidissement à l'air libre : t= 3min.

Pour les tests rhéologiques, les échantillons sont préparés avec une mini presse hydraulique manuelle.

II.3. Méthodes de caractérisation

II.3.1. Analyse quantitative des fibres d'El Diss

- Détermination du taux d'humidité

Un échantillon de 2 g (m_0) est mis dans une étuve à une température de 105°C et pesé à un intervalle de 3h, après refroidissement dans un dessiccateur. L'opération est répétée jusqu'à ce que le poids devienne constant.

Le taux d'humidité est obtenu à partir de l'équation ci-dessous :

$$\% \text{ Th} = [(m_0 - m_1) / m_0].100 \quad (\text{II.1})$$

- Détermination du taux de matière sèche

A partir de la quantification du taux d'humidité, le taux de la matière sèche (MS) est calculé à partir de l'équation ci-dessous :

$$\% \text{ MS} = 100 - (\% \text{ Th}) \quad (\text{II.2})$$

- Mesure de la densité par la méthode du Pycnomètre

Pour mesurer la densité des fibres d'El Diss, nous avons utilisé un pycnomètre (50 ml). Comme solvant, nous avons utilisé l'eau selon le protocole suivant :

$$d = \frac{\rho (m_1 - m_2)}{(m_3 - m_0) - (m_2 - m_1)} \quad (\text{II.3})$$

Avec

ρ : densité de l'eau ;

m_0 : masse du pycnomètre vide ;

m_1 : masse du pycnomètre contenant la fibre d'El Diss ;

m_2 : masse du pycnomètre contenant la fibre d'El Diss et rempli d'eau jusqu'au trait de jauge ;

m_3 : masse du pycnomètre rempli seulement avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.

II.3.2. Caractérisation des tailles par DLS

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique d'analyse spectroscopique non destructive permettant de déterminer le rayon hydrodynamique ainsi que la distribution en taille de particules en suspension dans un solvant allant de 1 nm à plusieurs centaines de nanomètres de diamètre environ [7].

La distribution des tailles des CNC a été mesurée à l'aide d'un instrument Zeta-sizer Nano ZS (Malvern, Royaume-Uni). Les échantillons de CNC séchés sont redispersés dans de l'eau distillée puis mis dans un bain d'ultrasons pendant quelques minutes avant l'analyse.

II.3.3. Potentiel Zêta

La charge portée par une particule en suspension affecte la distribution des ions au voisinage de la région interfaciale. Il en résulte une plus grande concentration en contre-ions près de la surface de la particule. Il se forme autour de chaque particule un nuage ionique constitué d'une double couche électrique. La couche la plus interne, appelée couche de Stern, est constituée par des ions fortement liés contrairement à la couche externe plus diffuse. Dans la couche externe, il existe une limite en dessous de laquelle les ions et la particule forment une entité stable. Quand une particule bouge, les ions à l'intérieur de cette limite bougent également, à l'inverse des ions extérieurs à la limite, qui demeurent dispersés dans la solution. Le potentiel existant à cette limite (surface de cisaillement hydrodynamique) est défini comme le potentiel Zêta. La magnitude du potentiel Zêta est un indicatif de la stabilité de la suspension colloïdale. Si les particules ont un potentiel Zêta fortement négatif ou positif, elles auront tendance à se repousser, diminuant ainsi les risques de floculations [8].

L'analyse a été effectuée en utilisant la diffusion dynamique de la lumière (instrument zeta Sizer Nano ZS (Malvern, UK)).

II.3.4. Spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge permet de déterminer la structure chimique d'un matériau par identification de bandes d'absorption caractéristiques sur un spectre infrarouge. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique interatomique, ionique ou entre groupements fonctionnels. La comparaison entre rayonnement incident et transmis (ou absorbé) à travers l'échantillon permet alors de déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Un spectrophotomètre IRTF Vertex 70 a été exploité pour fournir le spectre de chaque échantillon. Les spectres sont pris à une résolution de 4 cm^{-1} et dans la gamme de 4000 à 400 cm^{-1} en mode absorbance pour les fibres d'El Diss, El Retma, traitées et non traitées, les CNC

et les composites EVOH/CF, EVOH/CNC et en mode transmittance pour les CNC greffés, non greffés et les composites PP/CNC.

Les échantillons de fibres traitées et non traitées et les CNC sont mélangés avec du bromure de potassium (KBr) sous forme de pastilles. On mélange environ 2 mg de l'échantillon à analyser avec 100 mg de KBr dans un mortier jusqu'à obtention d'une poudre fine. Une pastille de ce mélange est préparée, au moyen d'une presse hydraulique et placée sur le support. Pour la caractérisation des composites, l'analyse est faite en mode ATR (réflexion totale atténuée) et l'échantillon est sous forme de film préalablement compressé.

II.3.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline de composés organiques ou minéraux. Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée selon des angles θ_i bien définis, dont les valeurs sont directement reliées aux distances entre plans atomiques ou moléculaires. Les distributions radiales et angulaires des réflexions et leurs intensités sont caractéristiques de la structure des échantillons [9].

L'appareil utilisé est de type Bruker D8 Advance. Cet appareil est équipé d'un tube à anticathode de cuivre émettant une onde lumineuse ($K\alpha$). L'angle 2θ passe de 2 à 70° avec un pas de 0.01/s. Une poudre fine des fibres d'El Diss et El Retma traitées (cellulose) et non traitées (brutes) ont été analysées.

La méthode de Ségäl a été exploitée afin d'estimer l'indice de cristallinité (**Ci**) des fibres naturelles. Cet indice peut être estimé à partir des valeurs des intensités de diffraction de la structure cristalline et celles de la structure amorphe, en utilisant les intensités des raies 002 (I_{002}) et 110 (I_{AM}). I_{002} représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors que I_{AM} représente seulement la partie amorphe [10].

$$Ci = (I_{002} - I_{amorph}/I_{002}) \times \% \quad (II.4)$$

II.3.6. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les caractérisations morphologiques des différents mélanges ainsi que celles des surfaces des fibres ont été réalisées avec un Microscope Électronique à Balayage JSM-6460. L'observation des mélanges PP/CNC est effectuée sur des surfaces de rupture des échantillons fracturés (éprouvettes de choc).

II.3.7. Caractérisation thermique

a. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet la

mesure de la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle permet d'évaluer toute perte de masse lorsque le matériau se décompose. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un équipement Mettler Toledo TGA/DSC. Toutes les caractérisations sont menées sur des échantillons avec une masse de 7-10 mg, une vitesse de montée en température de 10°C/min à partir de 20°C jusqu'à 700°C et sous un flux d'azote (150 cm³/minute). L'objectif est d'étudier la stabilité thermique de nos matériaux (fibres, CNC et matériaux composites).

b. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre une référence et un échantillon lors d'un chauffage ou d'un refroidissement en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau examiné. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste lors du balayage, une variation du flux est notée et se traduit par un pic sur le thermogramme DSC.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil DSC de type Mettler Toledo DSC 3. Des fragments des matrices et des mélanges composites d'une masse 5-10 mg ont été pesés, puis placés dans une capsule hermétique en aluminium que l'on a introduit dans le four. Les rampes de température imposées sont de 10°C/min pour les cycles de chauffage et de refroidissement. Chaque échantillon subit deux cycles de chauffage-refroidissement et le premier cycle a pour rôle d'effacer l'histoire thermomécanique de l'échantillon. Le cycle de chauffage suivant est réalisé: de 25°C à 200°C, 2min à 200°C, de 200°C à 0°C puis 2min à 0°C, enfin de 0°C à 200°C pour les composites EVOH/CF et un programme de 20°C à 200°C, 2min à 200°C, de 200°C à -30°C, 2min à -30°C, de -30°C à 200°C, 15min à 200°C et enfin de 200°C à 0°C avec une vitesse de 50°C/min, pour les nanocomposites PP/CNC. Les résultats des caractéristiques thermiques obtenus par DSC sont exploités avec le logiciel STAR^e Excellence Thermal Analysis.

Le taux de cristallinité (% χ_c) pour chaque mélange a été calculé selon l'équation suivante :

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \omega} \times 100 \quad (\text{II.5})$$

Où ΔH_m est l'enthalpie de fusion de l'échantillon (J/g), ΔH_m^0 est l'enthalpie de fusion des échantillons en supposant une cristallinité de 100% (EVOH=169,2 J/g, PP= 207 J/g) et ω est la fraction massique de la matrice dans le composite [11].

II.3.8. Caractérisation rhéologique

Les mesures rhéologiques à l'état fondu ont été réalisées sur les différents composites en utilisant un rhéomètre en mode oscillatoire à plaques parallèles avec un diamètre de plateau

de 25 mm. Les échantillons, sous forme de pastilles compressées, sont introduits entre les deux plateaux à une température désignée. Puis on descend le plateau supérieur jusqu'à avoir un entrefer entre les deux plateaux de 1 mm ensuite on enlève l'excès de matière.

La région viscoélastique linéaire est déterminée en utilisant des tests de balayage de déformation dynamique dans la plage de 0.01 à 10% de déformation à la fréquence constante de 1Hz. On procède ensuite à un balayage en fréquence dans le domaine linéaire correspondant au composite. Pour chaque matériau, trois tests sont effectués pour vérifier la reproductibilité des résultats. L'appareil utilisé est un rhéomètre Anton Paar CTD 450 Physica MCR 301.

II.3.9. Caractérisation mécanique

a. Essai de traction

Le principe de l'essai consiste à allonger une éprouvette le long de son axe principal à une vitesse constante à la température ambiante jusqu'à sa rupture ou jusqu'à ce que la contrainte (charge) ou la déformation (allongement) ait atteint une valeur prédéterminée. La charge supportée par l'éprouvette et son allongement sont mesurés pendant l'essai [9].

Les essais mécaniques en traction ont été réalisés sur les éprouvettes découpés sur films de type haltères conformément aux spécifications de la norme ASTM638 et sont soumises à une déformation, à vitesse constante de 10 mm/min jusqu'à la rupture. Le comportement mécanique des différents mélanges mis en œuvre est mesuré à partir d'essais de traction uniaxiale sur une machine de type MTS Landmark® (MTS Systems Corporation (USA)) à une vitesse de déformation de 5 mm/min et à la température ambiante. Elle permet la mesure et l'enregistrement de la force nécessaire à un allongement donné à vitesse constante. Ainsi, à partir du tracé de la courbe contrainte en fonction de la déformation obtenue, on détermine les valeurs du module, des contraintes et des déformations correspondantes. Pour chaque mélange, les valeurs sont une moyenne réalisée sur 3 éprouvettes.

b. Essai de Choc (Izod)

La résistance au choc caractérise l'énergie absorbée lors de la rupture d'un barreau lisse ou entaillé sous l'action d'un percuteur doté d'une énergie cinétique suffisante. L'impact est généré par une masse à mouvement pendulaire avec une vitesse comprise entre 1 et 4 m/s. L'angle de remontée du pendule après le choc permet d'évaluer l'énergie de rupture.

Différents types de rupture sont distingués pour les plastiques : rupture totale, charnière, partielle ou pas de rupture. La résistance au choc est exprimée sous forme de résilience (en J/m²), énergie absorbée, rapportée à la section.

Les essais sont réalisés sur des éprouvettes non entaillées de dimensions moyennes (62×13×3) mm³. L'énergie absorbée est mesurée au moyen d'un appareil mouton-pendule Ceast, type Resil Impactor avec un marteau de 7,5 Joule.

II.3.10. Absorption d'eau

Des films sont découpés en échantillons d'environ (1×1) cm² et séchés dans une étuve à 100°C pendant 24h. Le poids des échantillons (masse m_0) est mesuré à l'aide d'une balance analytique avec une résolution de 0.0001 g (Metler Toledo) jusqu'à ce que la masse soit constante. Les échantillons sont ensuite immergés dans un récipient fermé contenant de l'eau à température ambiante (ou 40°C pour certains échantillons). Après une immersion pendant un temps bien précis (un intervalle de 24h pour chaque mesure), les éprouvettes sont retirées hors de l'eau et essuyées de toute eau superficielle qui les recouvre à l'aide d'un papier absorbant. Chaque échantillon est pesé de nouveau et on obtient la masse m_t . L'expérience dure 72h. La norme utilisée est EN ISO 62 : 1999.

$$\text{Absorption (\%)} = (m_t - m_0)/m_0 \times 100 \quad (\text{II.6})$$

II.3.11. Biodégradation par simulation d'enfouissement dans le sol

La biodégradation des nanocomposites élaborés par la simulation d'enfouissement dans le sol est évaluée par l'évolution de la perte de masse en fonction du temps. Pour déterminer les temps nécessaires à la dégradation de nos matériaux composites, des expériences de biodégradation ont été réalisées selon les conditions suivantes ; les films ayant des dimensions de (20×25) mm² sont mis dans un grand récipient avec une certaine distance entre chaque échantillon. La terre utilisée est un mélange de 50% terre et 50% (sable 50% + humus 25% + déchets de menuiserie 25%). Le récipient est gardé dans un endroit aéré pour une période d'incubation de 8 mois et arrosés périodiquement avec de l'eau pour assurer un certain taux d'humidité. Les échantillons sont pesés chaque mois afin de déterminer la perte de poids, calculée comme suit :

$$\text{perte de poids (\%)} = (m_i - m_f)/m_i \times 100 \quad (\text{II.7})$$

m_i et m_f étant, respectivement, la masse initiale et la masse après un temps t (jours) des échantillons.

Références

- [1] M.M. Coleman, X. Yang, H. Zhang, et P.C. Painter, « Ethylene-co-vinylalcoholblends », *Journal of Macromolecular Science Part B*, Vol. 32, No. 3, pp 295–326, **1993**.
- [2] M.L. du Toit, « Incorporation of polysaccharide nanowhiskers into a poly(ethylene-co-vinylalcohol) matrix », *Thèse de doctorat*, Université de Stellenbosch, Afrique du Sud, 125 P, **2013**.
- [3] F. Zoukrami, N. Haddaoui, M. Sclavons, J. Devaux et C. Vanzeveren, « Rheological properties and thermal stability of compatibilized polypropylene/untreated silica composites prepared by water injection extrusion process », *Polymer Bulletin*, Vol. 75, pp 5551–5566, **2018**.
- [4] S. Chaoui, « Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale », *Thèse de doctorat*, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, 127 P, **2018**.
- [5] J.F. Revol, H. Bradford, J. Giasson, R.H. Marchessault et D.G. Gray, « Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension », *International journal of biological macromolecules*, Vol. 14, No. 3, pp 170–172, **1992**.
- [6] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, Y. Grohens, A. Bendahou et B. Seantier, « Characterization of cellulose nanowhiskers extracted from alfa fiber and the effect of their dispersion methods on nanocomposite properties », *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 30, No. 17, pp 1899-1912, **2016**.
- [7] G.M.A. Ndong Ntoutoume, « Elaboration des nanocristaux de cellulose fonctionnalisés pour la vectorisation d'agents anticancéreux et pour la transfection de gènes », *Thèse de doctorat*, Université de Limoges, France, 163 P, **2015**.
- [8] C. Martin, « Films multicouches à base de nanocristaux de cellulose : Relation entre structure et propriétés mécaniques et/ou optiques », *Thèse de doctorat*, Université de Grenoble, France, 204 P, **2015**.
- [9] K. Borchani, « Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa », *Thèse de doctorat*, Ecole nationale d'ingénieurs de Sfax, Tunisie, 130 P, **2018**.
- [10] S. Ikhlef, « Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale farine de Genêt d'Espagne /matrice thermoplastique », *Thèse de doctorat*, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, 156 P, **2019**.
- [11] F. Franzoso, C. Vaca-Garcia, A. Rouilly, P. Evon, E. Montoneri, P. Persico et M. Francavilla, « Extruded versus solvent cast blends of poly(vinyl alcohol-co-ethylene) and

biopolymers isolated from municipal biowaste », *Journal of applied polymer science*, Vol. 133, No. 9, pp 43009-43026, **2015**.

III. CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

Introduction

La pollution de l'environnement avec l'augmentation accrue des plastiques consommés devient un problème primordial en raison de leur non-biodégradabilité. Ainsi, il y a eu un intérêt croissant pour le développement de produits biosourcés pour remplacer les plastiques non biodégradables et réduire la dépendance aux combustibles fossiles. Les composites à base de cellulose peuvent être une alternative pour diminuer la consommation des plastiques et en plus de leurs nombreuses propriétés améliorées, ces matériaux peuvent éventuellement être recyclés ou brûlés, sans production de résidus ou de produits toxiques. Egalement, les fibres naturelles sont biosynthétisées et une source renouvelable. Cependant, l'inclusion de fibres de cellulose comme charges pour les polyoléfines présente certains inconvénients. L'incompatibilité de la cellulose polaire avec la matrice polymérique non polaire est à l'origine de la mauvaise adhérence interfaciale et de la difficulté pour l'obtention d'une bonne dispersion des fibres au sein du polymère, conduisant ainsi à des mauvaises propriétés mécaniques de composite [1-5].

Dans cette étude, les fibres d'El Diss et d'El Retma ont été soumises à différents traitements pour éliminer les composants extracellulosiques et améliorer leur affinité pour la matrice EVOH. Les caractéristiques des fibres avant et après traitements ainsi que les propriétés morphologique, structurale, rhéologique, thermique et environnementale des composites sont rapportées dans ce chapitre.

III.1. Caractérisation des fibres d'El Diss et El Retma

III.1.1. Caractérisation physique des fibres d'El Diss

D'une manière générale, les fibres végétales sont principalement d'origine organique (cellulose, hémicellulose, lignine, cires, acides gras, graisses et pectines), mais elles contiennent aussi d'autres composés inorganiques. Aussi le taux d'humidité contenu dans les fibres est un paramètre important pour la caractérisation des fibres cellulosiques.

La teneur en humidité ainsi que le taux de la matière sèche sont de 8,97 et 91,03%, respectivement. Il existe une énorme variabilité dans les propriétés des fibres selon la partie de la plante, sa qualité et son emplacement géographique [6]. Une autre étude sur les fibres

d'El Diss récoltées dans la région de Sétif a indiqué une valeur moyenne de 91,8% [7]. Cette légère différence est due à l'humidité relative ainsi qu'à la date de récolte. La densité des fibres d'El Diss a été évaluée à 0.314.

III.1.2. Microstructure des fibres d'El Diss et d'El Retma

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline des fibres [10, 11]. La **figure III.1** présente les diffractogrammes RX des fibres d'El Diss et d'El Retma traitées et non traitées.

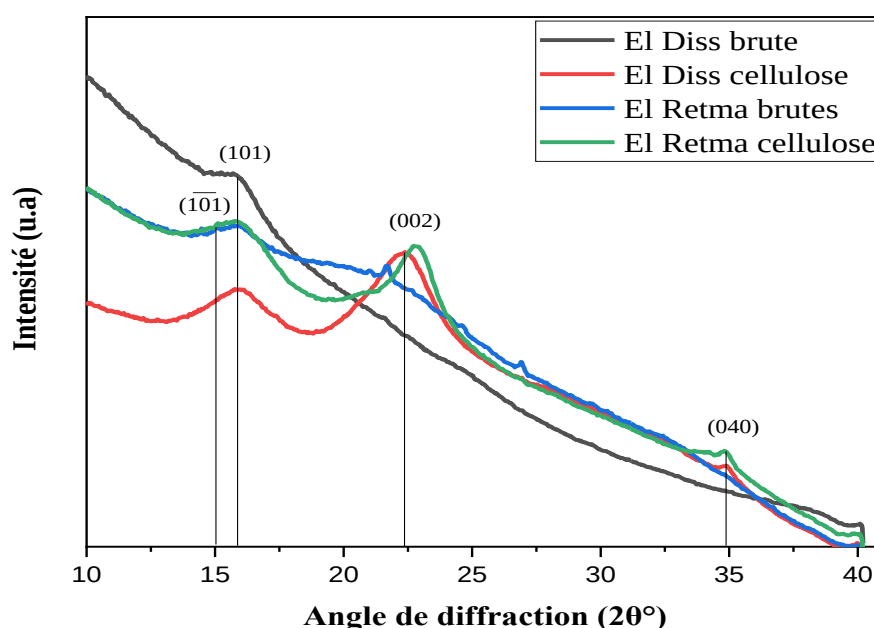


Figure III.1. Diagrammes de diffraction des rayons X des fibres brutes d'El Diss et d'El Retma et de leurs celluloses.

Les fibres brutes et les fibres de cellulose d'El Diss et d'El Retma ont des diffractogrammes typiques d'un matériau semi-cristallin constitué de parties amorphe et cristalline [10]. La cellulose existe sous plusieurs états polymorphiques, celui de la cellulose native est la cellulose I [11]. La cellulose native montre des signaux de diffraction à des valeurs de 2θ de 15°, 16°, 22,5° et 34°, attribués aux plans de diffraction 101, 101, 002 et 040, respectivement [12-14]. Pour un pourcentage élevé en cellulose I (forte cristallinité), ces pics sont assez marqués et distincts l'un de l'autre. A l'inverse, lorsque les fibres contiennent un pourcentage élevé de matériaux amorphes (lignines, pectines, hémicelluloses et cellulose amorphe), ils ne

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

forment plus qu'un seul pic [15]. Les fibres brutes d'El Diss et El retma présentent un seul pic 2θ à $15,7^\circ$ correspondant au plan de réflexion (101) typique de la cellulose I, contrairement aux fibres traitées qui présentent un second pic à environ $22,4^\circ$ pour la cellulose d'El Diss et à $22,9^\circ$ pour celle d'El Retma, attribués au plan de réflexion (002) de la cellulose I [16]. Egalement, les pics exposés à $15,7^\circ$ sont plus intenses dans les diagrammes des fibres de cellulose par rapport aux fibres brutes, indiquant une augmentation de la cristallinité après les traitements.

La méthode de Segal a été utilisée pour déterminer le taux de cristallinité des fibres traitées. Cette méthode, très usuelle et facile à mettre en œuvre, reste la plus utilisée pour déterminer l'indice de cristallinité des fibres cellulosiques naturelles [17,18]. La détermination du taux de cristallinité à l'aide de l'équation II.4 donne une valeur de 21.19% pour les fibres de cellulose d'El Diss, tandis que pour les fibres de cellulose d'El Retma, cette valeur est proche de 13.94%. Ceci indique une faible teneur en cellulose cristalline pour les deux types de fibres végétales. Cette détermination de l'indice de cristallinité reste cependant discutable car elle ne prend en compte que les intensités des raies et non l'intensité intégrée des pics de diffraction. Les valeurs d'autres substrats cellulosiques rapportés dans la littérature obtenues également avec la méthode de Segal révèle que ce taux de cristallinité est très faible comparé à d'autres substrats comme la cellulose extraite de la ramie (92%), du coton (86%) ou du rachis du palmier dattier (55%) [19]. A partir de ces remarques on peut conclure que les différents traitements pour l'extraction de la cellulose n'ont pas été suffisants pour éliminer les produits extracellulosiques (hémicellulose et lignine).

III.1.3. Caractérisation structurale par IRTF

Afin de confirmer les résultats de DRX quant à l'efficacité des traitements dans l'extraction des composés extracellulosiques et l'exposition de la cellulose, la structure chimique des fibres El Diss et El Retma avant et après traitements a été étudiée par l'analyse IRTF. Les résultats sont rapportés sur les spectres donnés dans la figure III.2.

La bande large observée entre $3650-3000\text{ cm}^{-1}$ dans tous les spectres est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles contenus dans la cellulose et la lignine [20]. Les petites bandes détectées autour de 2875 et 1500 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations d'élongation des C-H de la lignine. La présence d'hémicellulose et des pectines est confirmée par la bande caractéristique entre 1730 et 1745 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation des

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

carbonyles des groupements acétyles présents dans ces substances. Les vibrations d'élongation caractéristiques des O-H de l'eau adsorbée apparaît autour de 1630 cm^{-1} et est due au caractère hydrophile des fibres cellulosiques [21,22].

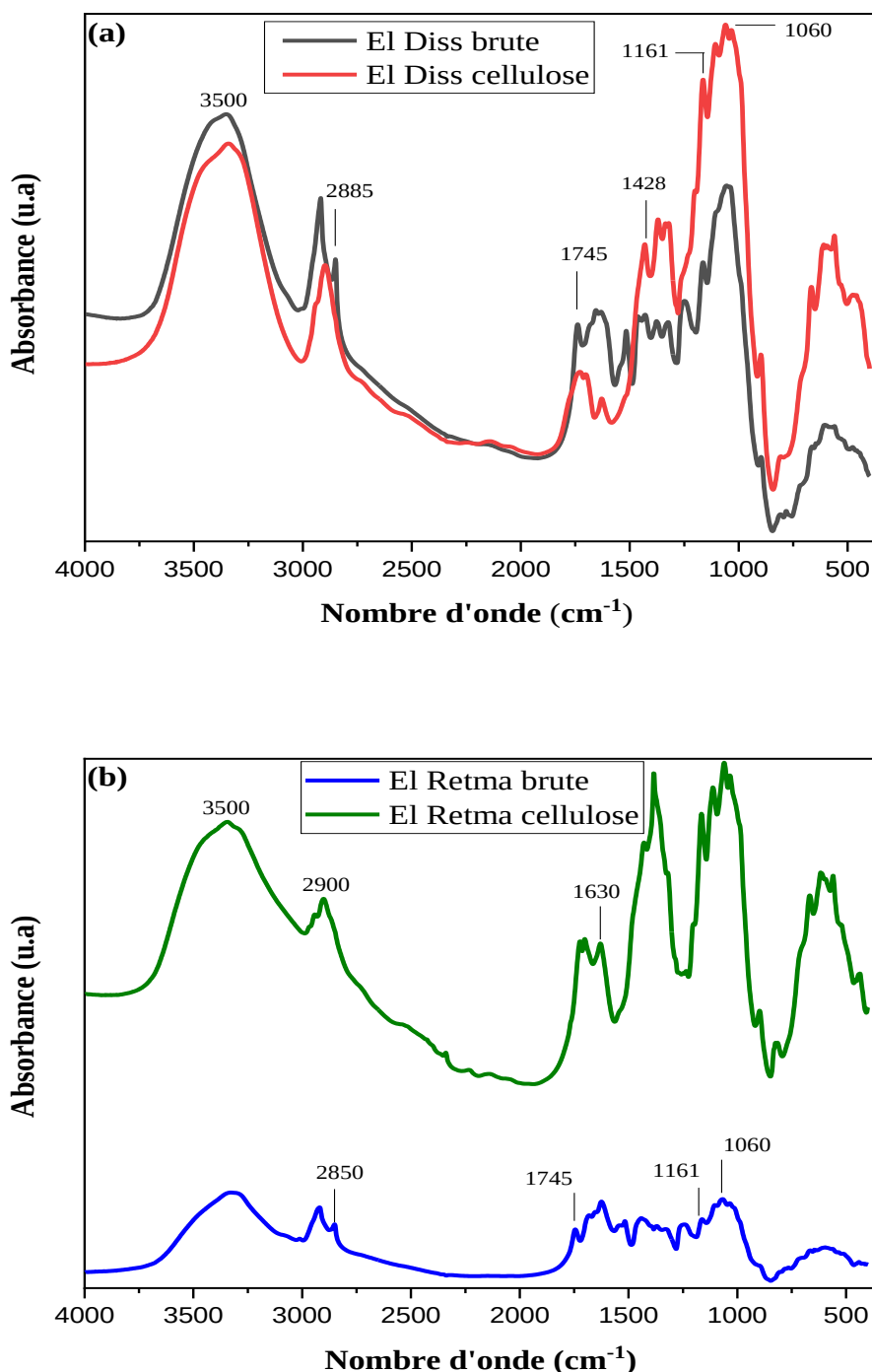


Figure III.2. Spectres IRTF des fibres brutes et leurs celluloses : El Diss (a) et El Retma (b).

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

La bande à 1428 cm^{-1} est attribuée aux déformations des groupes $-\text{CH}_2$ [23]. Les vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{C}$ dans le noyau aromatique de la lignine sont observées dans la plage de $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ [24]. Les vibrations de valence impliquant les groupements C-O apparaissent autour de 1110 et 1060 cm^{-1} [25]. La bande dans la région de 1161 cm^{-1} est due à une élongation asymétrique du C-O-C du cycle du glucose dans la structure de la cellulose [26].

Après les différents traitements subis par les fibres pour extraire les composants amorphes et découvrir la cellulose, on observe que les bandes correspondant à la lignine à 1500 cm^{-1} dans les spectres des fibres traitées est absente ce qui suppose l'élimination presque totale de la lignine des fibres traitées [12]. Cependant, on remarque que les bandes assignées aux groupements carboxyles appartenant à la fois aux pectines et aux hémicelluloses sont toujours visibles. Ceci suggère que ces composants amorphes sont encore présents à la surface de la cellulose et que leur extraction n'a été que partielle. Ce résultat est aussi en parfait accord avec les résultats de DRX car du fait de leur présence à la surface des fibres cellulosiques, de faibles taux de cristallinité ont été enregistrés pour les deux fibres traitées.

III.1.4. Morphologies des fibres d'El Diss et d'El Retma

L'effet du traitement chimique sur la morphologie de la surface des fibres a été étudié par MEB et les micrographies sont représentées sur la **figure III.3**.

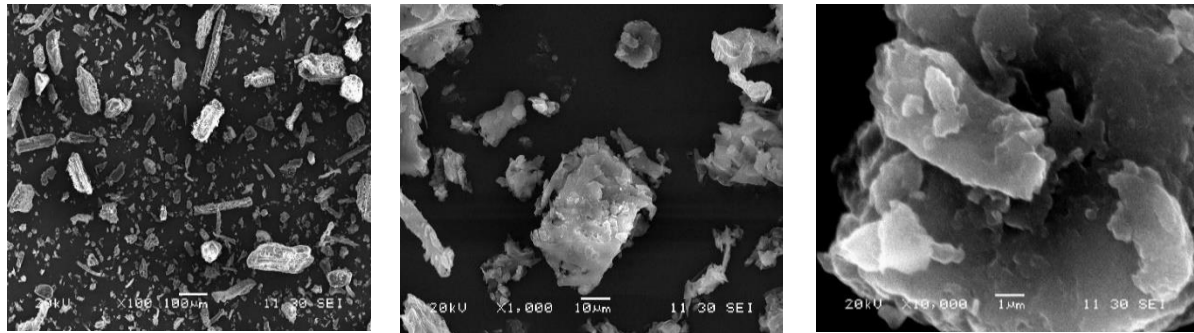
Les images MEB (**III.3.a** et **b**, **III.3.c** et **d**) montrent les surfaces des fibres non traitées et traitées d'El Diss et d'El Retma, respectivement.

Les deux fibres non traitées apparaissent sous la forme d'entités généralement cylindrique ou tubulaire de tailles différentes avec un diamètre variant entre $16\text{-}85\text{ }\mu\text{m}$ pour les fibres d'El Diss et $16\text{-}66\text{ }\mu\text{m}$ pour celles d'El Retma. Les fibres sont liées entre elles en raison des interactions hydrogènes [24].

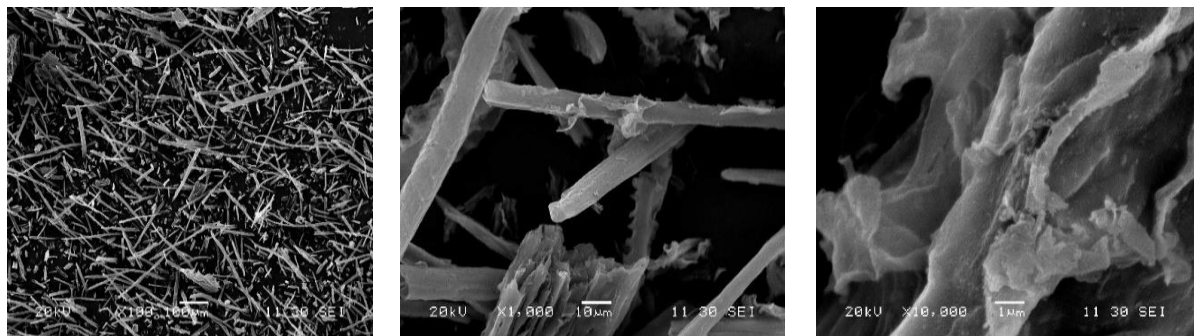
Après les traitements, les images MEB montrent des fibres longues et individualisées présentant une surface plus lisse et des diamètres relativement plus faibles que ceux des deux fibres initiales ; ils varient entre $4\text{ }\mu\text{m}$ et $10\text{ }\mu\text{m}$ pour les fibres d'El Diss et entre $5\text{ }\mu\text{m}$ et $9\text{ }\mu\text{m}$ pour les fibres d'El Retma. Ces changements morphologiques peuvent être liés à la perte de masse après élimination des composés extracellulosiques comme la lignine et l'hémicellulose pour isoler la cellulose [27].

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

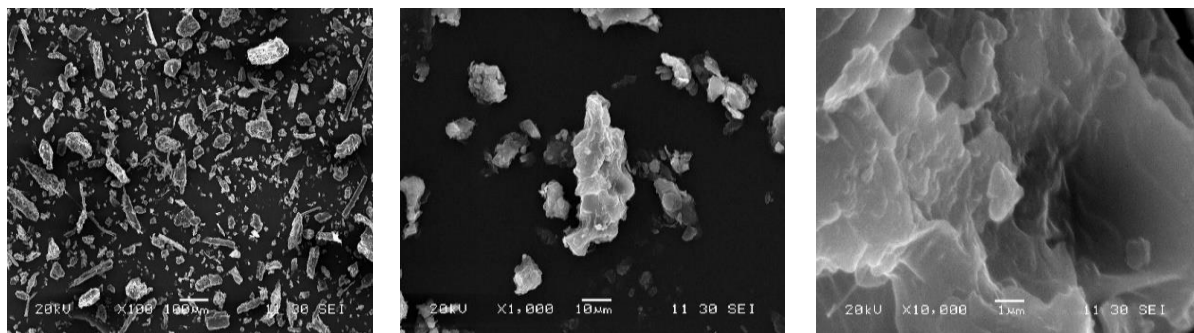
(a)



(b)



(c)



(d)

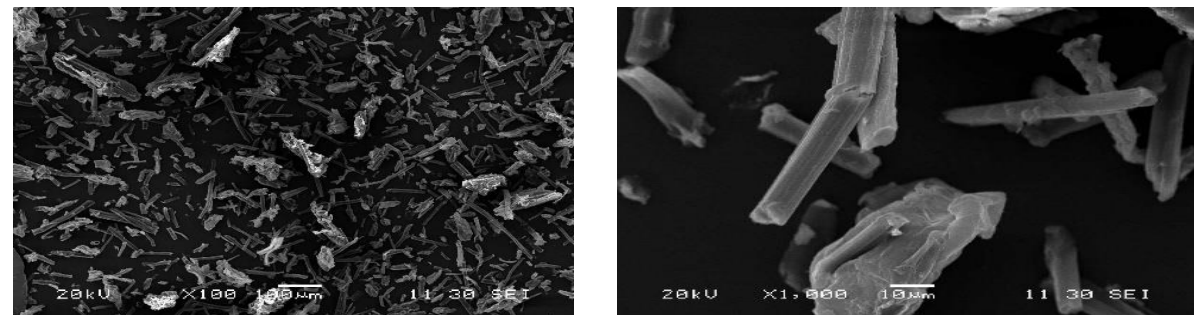


Figure III.3. Images MEB des fibres d'El Diss brute (a), El Diss traitée (b), El Retma brute (c), El Retma traitée (d).

III.1.5. Caractérisation thermique des fibres avant et après traitements

La stabilité thermique des fibres lignocellulosiques est un paramètre important à prendre en considération pendant la transformation des matériaux composites afin d'éviter la dégradation de ces renforts qui peut produire des effets indésirables sur les propriétés des matériaux [28]. L'analyse ATG a été réalisée pour mettre en évidence l'influence des traitements sur les caractéristiques de dégradation thermique des fibres utilisées et s'assurer de leur stabilité avant et au cours de la mise en œuvre des composites.

Les thermogrammes TG et DTG donnant, respectivement, les variations de la masse et la dérivé de la perte de masse par rapport au temps et en fonction de la température, des fibres brutes d'El Diss, et d'El Retma et de leur cellulose sont rapportés sur la **figure III.4**.

La dégradation thermique des fibres brutes d'El Diss et El Retma ont montré trois régions de perte de poids qui correspondent à différentes températures de décomposition pour les différents composants (hémicellulose, lignine et cellulose). La première perte est principalement due à l'évaporation de l'eau absorbée et/ou adsorbée à la surface des fibres. La seconde phase de dégradation se produit à des températures entre 150 et 350°C et est attribuée à la dépolymérisation thermique des hémicelluloses et au clivage des liaisons glycosidiques de la cellulose. Le pic qui apparaît autour de 260°C, assignée à la décomposition de l'hémicellulose, est plus important pour la fibre brute d'El Diss probablement dû à la plus haute teneur en ce composant relativement aux fibres d'El Retma. Le pic qui apparaît aux environs de 350°C correspond à la décomposition de la lignine qui a une vitesse de dégradation faible et se décompose à une température supérieure à celle de la cellulose, plus résistante qui se décompose aux températures supérieures par rapport aux hémicelluloses et à la cellulose [29,30].

On remarque que le processus de dégradation des fibres brutes est plus long comparé aux fibres traitées.

Cela est dû à l'élimination de la lignine, qui se décompose à des températures plus faibles mais résiste plus longtemps que la cellulose et l'hémicellulose grâce à une vitesse de décomposition plus faible [29].

Ainsi, les thermogrammes des fibres d'El Diss traitées présentent un processus de décomposition en deux étapes ; la première correspond à l'évaporation de l'humidité et la seconde à la décomposition de la cellulose. Les pics correspondants aux composants paracellulosiques ont disparu ce qui confirme l'efficacité des différents paramètres de

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

traitement pour l'isolation de la cellulose des fibres brutes. Le pic correspondant à l'évaporation de l'eau est très faible dans les fibres traitées d'El Diss en raison de leur taux de cristallinité élevé et l'absence des composés amorphes.

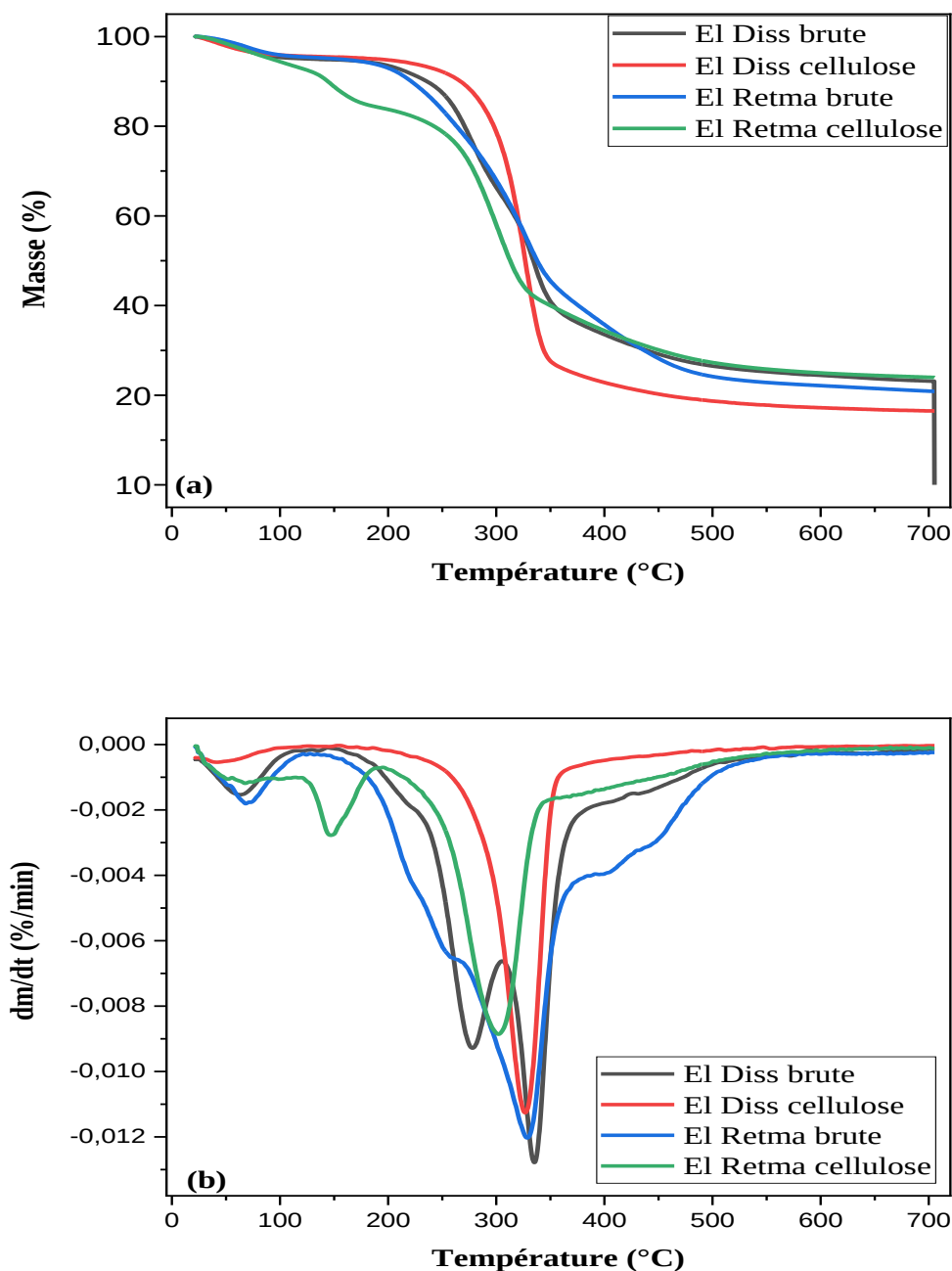


Figure III.4. Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des fibres brutes d'El Diss et d'El Retma ainsi que leurs celluloses.

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

Cependant, sur le thermogramme des celluloses d'El Retma, on observe que le pic attribué à la décomposition des hémicelluloses et des pectines est encore visible et détectable avant la dégradation de la cellulose. Aussi, un épaulement dû à la décomposition de la lignine résiduelle est toujours observé à la fin de la décomposition de la cellulose. Tous ces résultats prouvent que relativement aux fibres d'El Diss, les fibres de cellulose extraites à partir des fibres d'El Retma renferment une fraction non négligeable de composants extracellulosiques.

Le **tableau III.1** résume les valeurs des principaux paramètres de décomposition (la température de début de décomposition (T_d), la Température à laquelle la vitesse de décomposition est maximale (T_{vmax}), la perte de masse correspondant à T_{dmax} (Δm à T_{dmax}) et le résidu à 700°C) des fibres avant et après traitements. On constate que les fibres de cellulose d'El Diss présentent une T_d supérieure à celles des fibres brutes. Ces résultats peuvent être attribués aux traitements subis aux fibres initiales qui ont dissous les hémicelluloses et les pectines pourvues d'une stabilité thermique relativement faible par rapport aux lignines et celluloses, améliorant ainsi la stabilité thermique des fibres de cellulose d'El Diss. A l'opposé, les fibres de cellulose d'El Retma exhibent une stabilité thermique nettement inférieure à celle des fibres dont elles sont issues. Ce comportement est expliqué par la dégradation des hémicelluloses et des pectines non extraites lors du traitement et dont les résidus auraient favorisé et accéléré la décomposition de la cellulose.

Il en ressort que les résultats obtenus par l'analyse ATG corroborent ceux déjà décrits plus haut quant à la résistance des fibres d'El Retma aux traitements appliqués.

Tableau. III.1. Paramètres de dégradation thermique des fibres d'El Diss et El Retma et de leurs fibres de cellulose respectives.

Echantillon	T_d (°C)	T_{vmax} (°C)		Δm à T_{dmax} (%)	Résidu à 700°C (%)
		1 ^{er} Pic	2 ^{ème} Pic		
El Diss brute	208	277	335	49.47	23.01
El Diss cellulose	236	/	326	50	16.63
El Retma brute	196	257	329	54.76	21.14
El Retma cellulose	218	/	300	57.65	23.54

III.2. Caractérisation des composites

III.2.1. Analyse structurale par spectroscopie IRTF

La structure chimique de l'EVOH et des composites chargés de fibres d'El Diss et El Retma a été étudié par la spectroscopie infrarouge et les spectres obtenus sont rapportés sur la **figure III.5.**

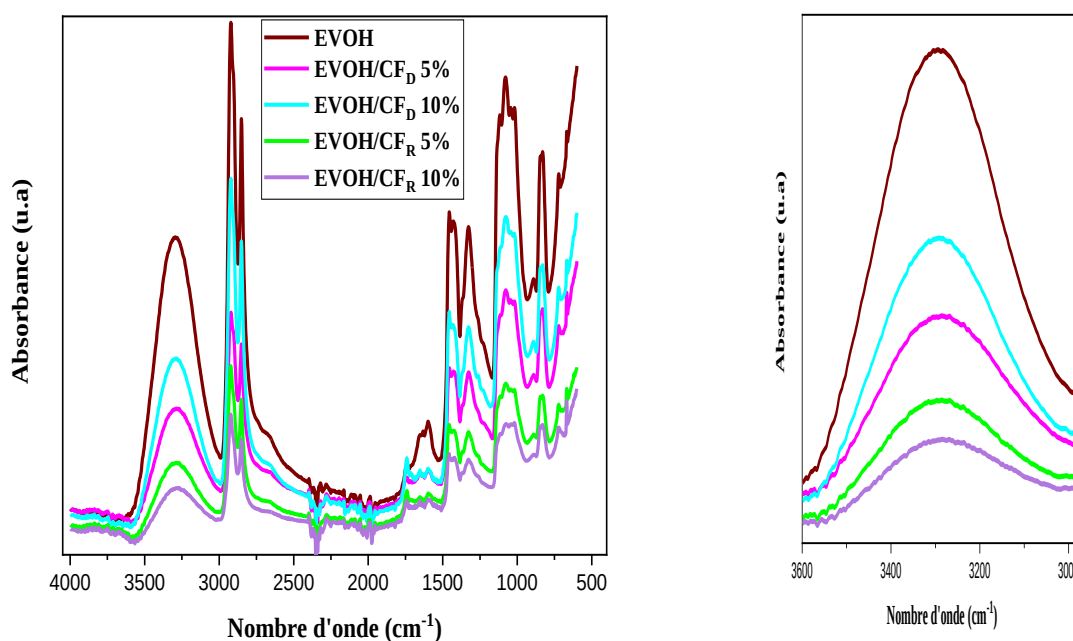


Figure III.5. Spectres IRTF des composites EVOH/CF à 5 et 10% de CF.

Les spectres IRTF des composites obtenus sont superposables avec celui de la matrice vierge EVOH et présentent des bandes caractéristiques similaires.

Trois bandes caractéristiques de groupes fonctionnels communs pour la structure de la cellulose et l'EVOH apparaissent respectivement à 3600–3000 cm^{-1} et 3000–2800 cm^{-1} et sont attribuées aux vibrations d'étirement des OH et CH, respectivement [31].

La présence de la cellulose dans la matrice EVOH a induit une diminution de l'intensité de la bande caractéristique des OH dans les composites par rapport à la matrice EVOH, suggérant que les ponts hydrogène, initialement présents dans le polymère vierge, ont été affectés ; de nouvelles liaisons hydrogène inter- et intra-moléculaires tendent à se former entre les groupes hydroxyles présents dans les structures de la matrice et de la charge.

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

D'autre part, l'intensité de la bande OH semble varier avec le type de fibres cellulosiques incorporées et a augmenté lorsque 10% de cellulose d'El Diss a été incorporée [32,33]. Cela peut être expliqué par la concentration en groupements hydroxyles qui est plus importante dans les CF d'El Diss comparé aux CF d'El Retma. Ainsi, plus la structure des fibres est riche en OH et plus la possibilité de formation de ponts hydrogène est favorisée. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux rapportés par les résultats IRTF, DRX et ATG des fibres cellulosiques impliquant que le traitement appliqué n'a pas conduit à l'élimination complète de la lignine et de l'hémicellulose et par conséquent une mise en évidence minimale des groupements OH, particulièrement pour les fibres cellulosique d'El Retma.

III.2.2 Analyse calorimétrique différentielle DSC

Les propriétés thermiques des films composites EVOH/CF ont été analysées par DSC. La **figure III.6** montre les thermogrammes DSC de l'EVOH pur, des composites EVOH/CF_D et EVOH/CF_R à 5 et 10% de CF. Le **tableau III.2** rassemble les caractéristiques thermiques dont T_f , l'enthalpie de fusion ΔH_f , la température et l'enthalpie de cristallisation, respectivement T_c et ΔH_c , la température de transition vitreuse (T_g) et le taux de cristallinité de l'EVOH pur et des films composites EVOH/CF.

A 5% de CF, il est noté que la T_g du composite EVOH/CF_D décroît de 72°C qui est la T_g de l'EVOH pur, à 65°C, mais reste invariable pour le composite EVOH/CF_R. En même temps, la cristallinité diminue pour atteindre des valeurs de 12 et 13%, respectivement. La T_f diminue de 2°C pour le composite EVOH/CF_D, mais augmente de 5°C pour celui à CF_R. Ces résultats suggèrent que les deux CF perturbent significativement le processus de cristallisation en provoquant la décohésion de la matrice. L'aptitude des chaînes de l'EVOH à s'organiser en cristallites dépend de l'intensité de ponts hydrogène et de la qualité de dispersion des CF, ce qui explique la différence dans les valeurs de T_f .

A 10% de CF, la T_g diminue à 67 et 51°C, respectivement, pour les composites EVOH/CF_D et EVOH/CF_R. La diminution de la T_g pourrait s'expliquer par l'effet de plastification de la cellulose sur l'EVOH comme cela a été observé dans le cas d'EVOH/biopolymères isolés de déchets agricoles [34]. Les CF incorporés ont réduit la cohésion et les interactions inter-chaînes au sein de la matrice EVOH, augmentant de ce fait la fraction du volume libre et favorisant la mobilité des segments de chaînes à des températures plus faibles que celle de la matrice pure. En présence de CF_D, la cristallisation de l'EVOH nécessite un refroidissement

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

plus important (140°C) contrairement au cas du composite EVOH/CF_R (142°C) en raison de l'établissement de ponts hydrogènes qui gênent les mouvements des chaînes et leur organisation. De l'autre côté, la mise en évidence de l'augmentation du taux de cristallinité met l'accent sur le rôle nucléant des CF qui en se trouvant entre les chaînes de EVOH, favorisent la croissance de cristaux en agissant en tant que sites de nucléation. En effet, la présence des particules de CF a probablement donné lieu à une cristallisation épitaxiale sur les surfaces des particules CF, distribuées dans toute la matrice polymère [35]. Or, la variation des températures de fusion des composites laissent penser qu'en plus de la teneur en CF, les dimensions des cristaux formés sont également influencées par l'intensité des interactions liant les CF à EVOH, qui à son tour conditionne l'état de dispersion de ces particules au sein de la matrice.

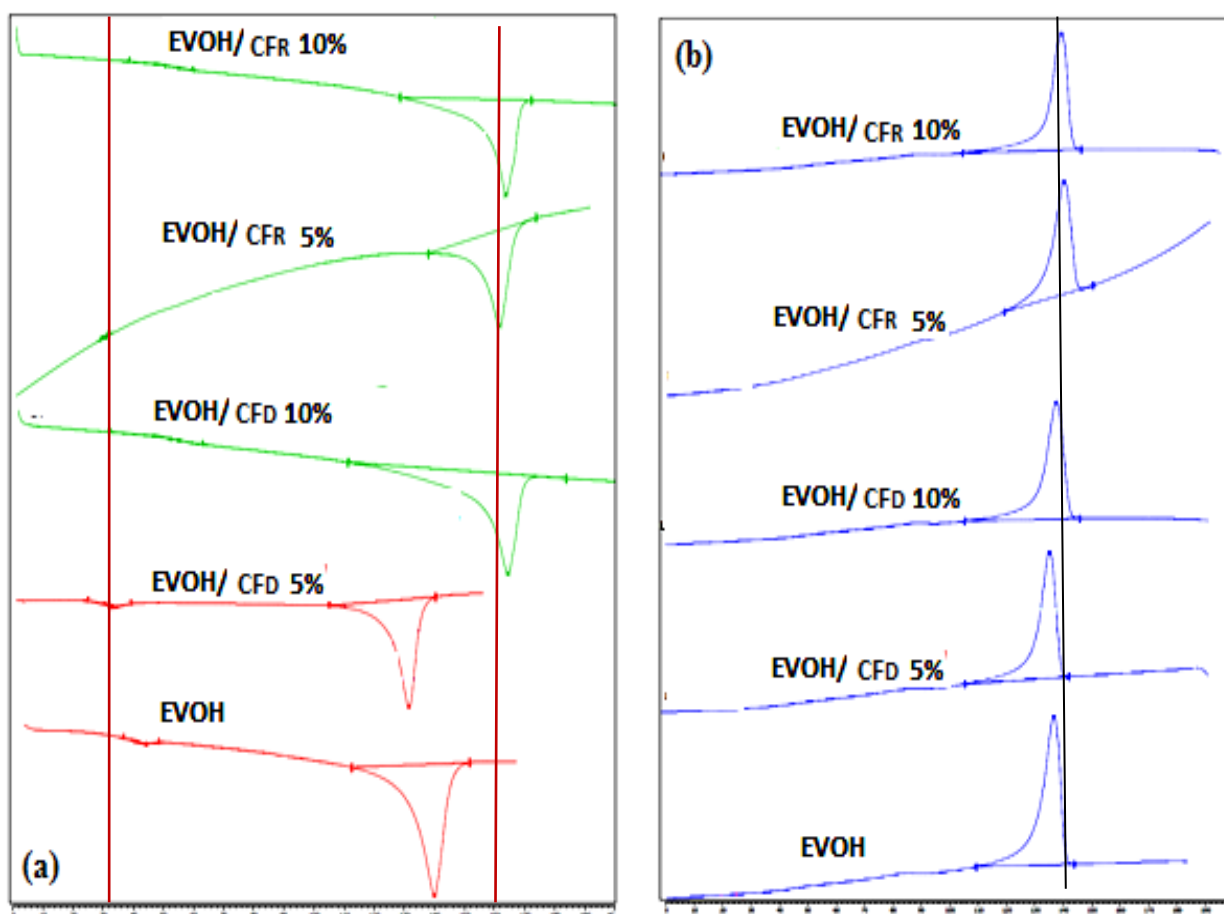


Tableau III.2. Caractéristiques thermiques et cristallinité des composites EVOH/CF.

Paramètres Composites	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	χ _c (%)
EVOH	72	142	42	168	39	23
EVOH/CF _D 5%	65	141	20	166	19	12
EVOH/CF _D 10%	67	140	50	165	49	37
EVOH/CF _R 5%	72	142	21	171	21	13
EVOH/CF _R 10%	51	142	46	163	44	28

III.2.3 Caractérisation rhéologique des composites

Les propriétés rhéologiques d'un composite sont très sensibles à l'état de dispersion, au taux de renforcement et aux interactions fibre-matrice ou fibre-fibre. L'étude du comportement rhéologique est donc un moyen pertinent permettant ainsi de détecter la présence d'agrégats et d'un réseau percolant de fibres [36]. Les propriétés rhéologiques des composites préparés, notamment le module de conservation (G'), le module de perte (G'') et la viscosité complexe (η*) des composites EVOH/CF à différents taux de CF sont représentées sur la **figure III.7**. Les courbes de l'EVOH, utilisé comme matrice sont représentées comme référence. Un balayage en fréquence est réalisé sur une plage allant de 0.01 à 100 Hz à une température de 200°C pour se placer dans le domaine viscoélastique linéaire. Les balayages ont été réalisés à une déformation constante de 5%.

Le module de conservation G' décrit les propriétés élastiques pendant que les variations du module de perte G'' représente l'évolution de la viscosité caractéristique des composites. L'ajout des fibres cellulosiques d'El Diss et El Retma a conduit à un accroissement significatif de la viscosité, comme c'est aussi reporté par l'augmentation observée pour les modules G' et G''. Ces résultats sont en accord avec les résultats rapportés par **Lore et coll. [37]**, **Koohestani et coll. [38]** et **Jandura et coll. [39]**.

Les systèmes chargés aux CF n'affichent pas de plateau newtonien mais montrent une tendance à la limite d'élasticité, à des taux de cisaillement faibles. Ce fait est expliqué en supposant que des structures de type gel, en raison des interactions matrice-fibre et fibre-fibre, se produisent dans le matériau à de faibles taux de cisaillement [37]. En effet, la présence de particules de cellulose perturbe l'écoulement normal des polymères et entrave la mobilité des segments de chaîne. Par conséquent, plus la quantité de la cellulose est élevée, la dispersion de la phase mineure dans la masse fondue est faible et augmente ainsi la viscosité du matériau [40].

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

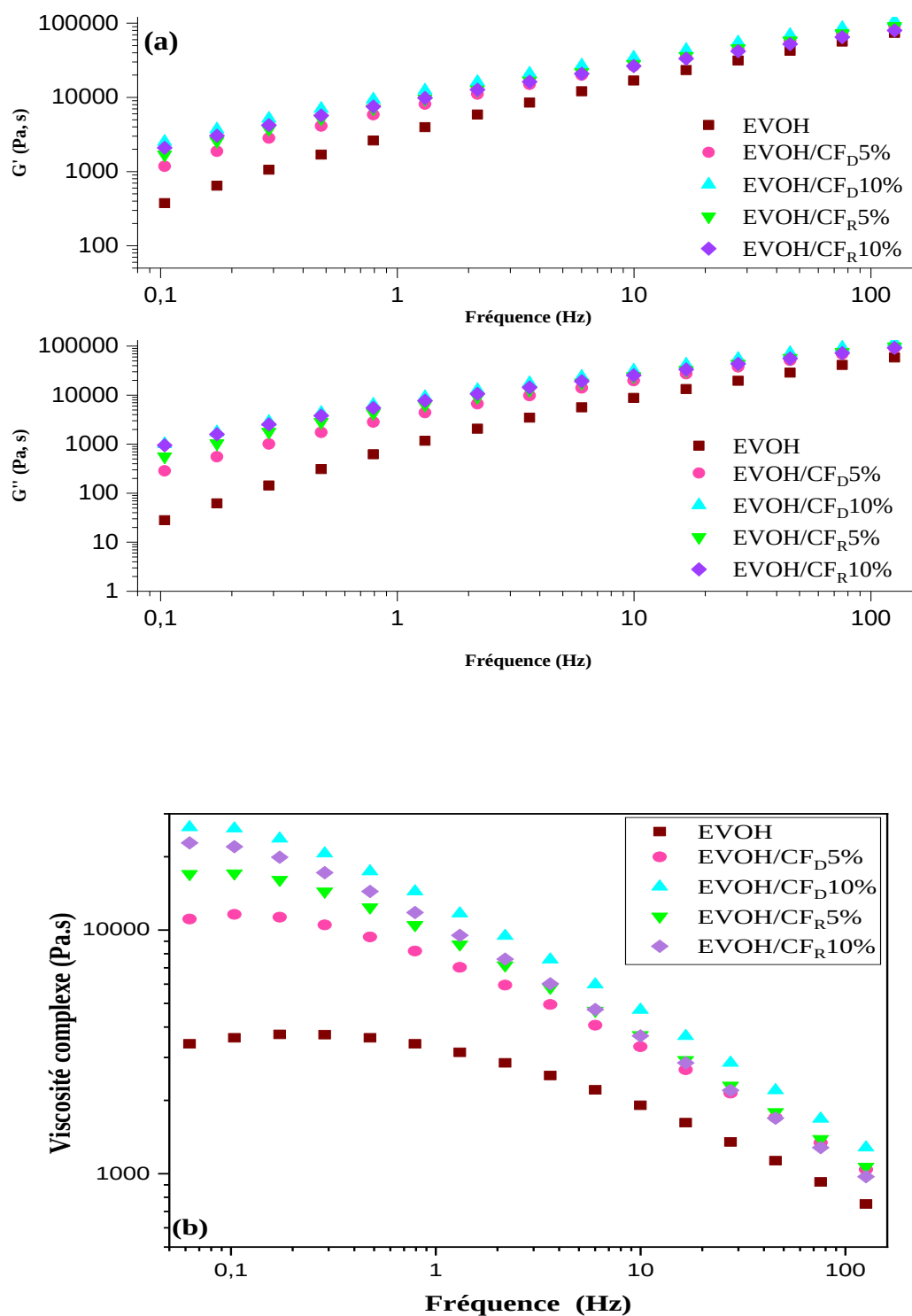


Figure III.7. Variations des modules de conservation et de perte **(a)** et de la viscosité complexe **(b)** pour les différents composites EVOH/CF.

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

Pour des taux de cisaillement faibles, les fibres sont distribuées avec plus de désordre, ce qui provoque plus de contact fibre-fibre, conduisant en outre à une viscosité accrue et donc l'apparition d'une limite élastique [33]. Cependant, lorsque la vitesse de cisaillement augmente, les structures de type gel sont perturbées par le flux et les matériaux chargés se comportent essentiellement comme une suspension de particules solides dans une phase de polymère en fusion [37,41,42]. À des fréquences plus élevées, les fibres de cellulose d'El Retma présentent une viscosité plus élevée par rapport aux fibres d'EL Diss.

On peut observer que la valeur de G' la plus élevée est obtenue pour le composites EVOH/CF_R 10% par rapport aux composites contenant les CF_D, ce qui démontre un comportement élastique plus élevé. Ce comportement peut être expliqué par le fait que les particules de la charge limitent la déformation et indique que la contrainte passe de la matrice à la fibre de cellulose. Par contre, le composite EVOH/CF_D 10% présente une valeur de G'' la plus élevée par rapport aux autres taux de charge démontrant ainsi un comportement plus visqueux. Basé sur les données G' servant de mesure de la rigidité moléculaire, nous pouvons conclure qu'avec l'ajout de la charge de cellulose les échantillons deviennent plus rigides [37].

III.2.4 Absorption d'eau

Les fibres naturelles étant très hydrophiles, elles peuvent être de ce fait sensibles aux environnements humides.

L'évolution du caractère hydrophile de l'EVOH avant et après l'incorporation de CF_D et CF_R avec des taux de 5 et à 10% a été examinée en appréciant le taux d'absorption d'eau par les composites et les résultats sont rapportés dans la **figure III.8**.

L'EVOH est très utilisé dans le domaine de l'emballage pour ses propriétés de barrière à l'oxygène élevées [43]. Cependant, la nature hydrophile prononcée de l'EVOH conduit à une absorption de quantités importantes d'eau dans les environnements humides [44]. Les groupements hydroxyles polaires contenus dans la structure de l'EVOH sont à l'origine de sa sensibilité accrue à l'humidité car ils ne sont pas totalement auto-associés, ils sont partiellement isolés dans la matrice et interagissent avec les molécules d'eau par liaisons hydrogène [45,43].

L'absorption d'eau par les composites à matrice EVOH est générée à la fois par [43,46-47] :

- ✓ la matrice EVOH à travers les sites polaires présents dans le polymère et qui diminuent avec la teneur en éthylène ;

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

- ✓ les fibres où les groupes $-OH$ de la cellulose sont un site potentiel d'absorption d'eau ;
- ✓ l'interface polymère/fibres.

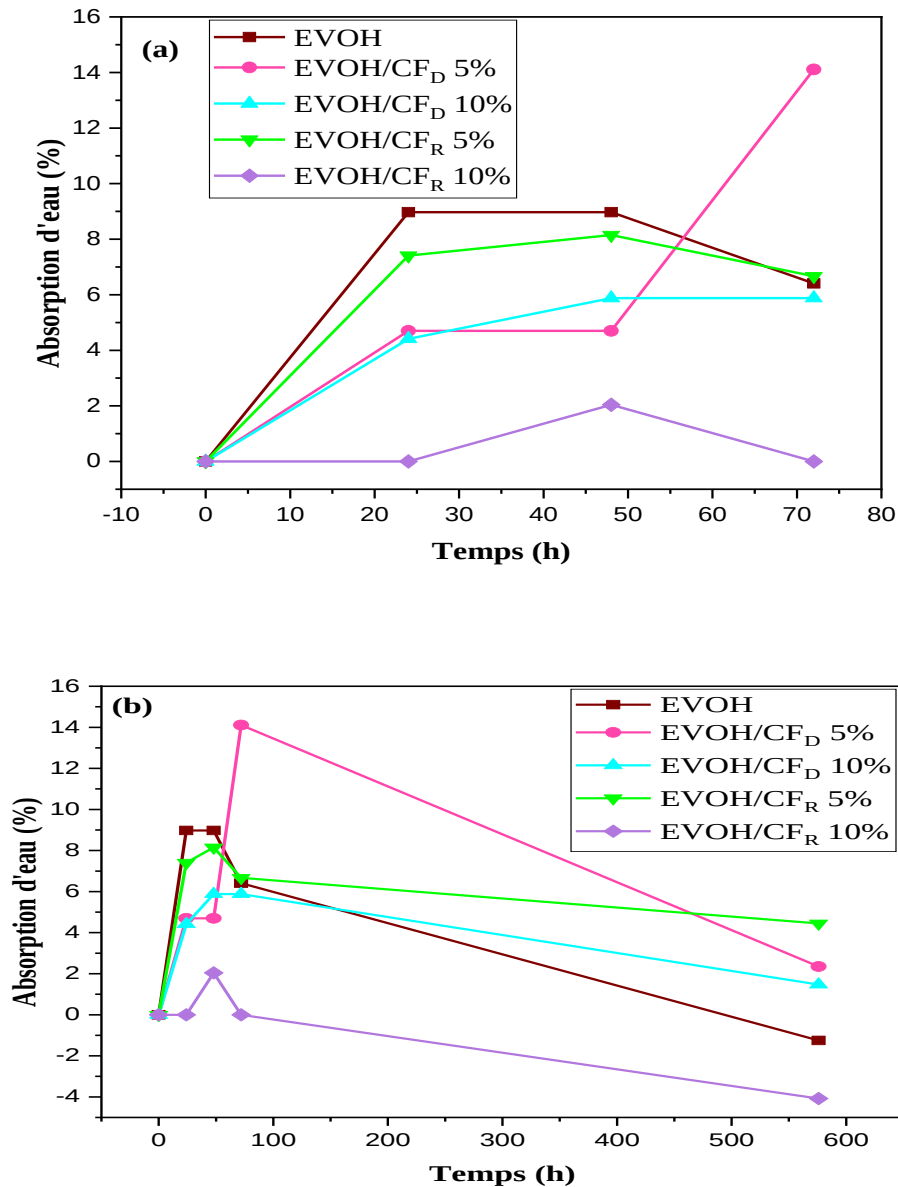


Figure III.8. Variations du taux d'absorption d'eau par les composites EVOH/CF_D et EVOH/CF_R à 5 et 10% de CF pendant : 72h (a) et 576h (b).

On observe à partir des résultats que la matrice EVOH a un gain de masse de 8.97%, ce qui est compatible avec les résultats reportés par d'autres auteurs avec des matrices à 32% en éthylène (9 et 13%) [48-50]. La perméabilité à l'eau diminue avec l'augmentation du degré de

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

cristallinité qui augmente avec la teneur en unités d'alcool vinylique. Ceci restreint la mobilité des chaînes par des interactions intermoléculaires sous forme de liaisons hydrogènes. Mais d'autre part, une augmentation de la teneur en unités d'alcool vinylique signifie aussi un accroissement de la concentration en groupes hydroxyles qui interagiront avec l'humidité ambiante [43].

Globalement, la tendance à l'absorption d'eau par les composites EVOH/CF_R et EVOH/CF_D est plus faible comparée à celle de la matrice pure. En effet, l'absorption d'eau par les films composites chargés par 5% de CF a diminué à 4% et 1%, respectivement. Aussi, il est observé que l'absorption d'eau diminue davantage avec l'ajout de 10% de fibres cellulosiques à la matrice, ce qui indique que la résistance à l'eau de l'EVOH est notablement améliorée par l'incorporation des CF. Une étude des films composites à base d'alcool polyvinylique chargés de particules d'amidon de maïs méthylé a montré que la teneur en amidon n'a pas affecté significativement la capacité d'absorption d'eau par les échantillons. Cela a été expliqué par le fait que l'eau dans les nanopores peut former des liaisons hydrogène avec le polymère, bloquant ainsi les nanopores et réduisant l'absorption d'eau [51].

Dans notre cas, la diminution du taux d'absorption d'eau observée pour les films composites est liée au fait que les groupements polaires contenus dans la structure des fibres et de la matrice ont réagi ensemble pour former des réseaux hydrogènes empêchant ainsi leurs interaction avec les molécules d'eau et leur transmission au sein du polymère. Ces résultats sont en accord avec les résultats de l'analyse IRTF (figure III.5) qui indiquent une diminution du nombre des groupements OH.

De plus, l'absorption d'eau est élevée dans le cas des composites à CF_R, confirmant ainsi que le traitement des fibres d'El Retma n'exposait pas un nombre élevé des groupes OH susceptibles d'interagir avec ceux de EVOH. Il en résulte de plus faibles interactions avec la matrice, et une plus grande concentration de groupes OH non associés et pouvant interagir avec l'eau au sein du composite. Cependant, dans une étude sur des composites de polyesters insaturés renforcés par la fibre de chanvre, il a été constaté que le taux d'absorption d'eau augmente pour tous les échantillons de composites à mesure que la fraction volumique des fibres augmente. Cela a été attribué à une caractéristique de la fibre de chanvre [52]. Une autre étude a rapporté des résultats similaires avec une pâte kraft du bois résineux comme renfort dans un film de xylane. Il a été montré que le taux de transmission spécifique de la vapeur d'eau augmente proportionnellement avec le taux de fibres de pâte [53].

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

D'après les résultats observés sur la **figure III.8 (b)**, la masse des échantillons diminue à mesure que le temps d'immersion augmente. Cela est dû à la solubilisation de la fraction PVA contenue dans le copolymère. La perte de masse est beaucoup plus importante pour la matrice vierge et diminue après l'ajout des fibres cellulosiques. Cette diminution est expliquée par la formation d'un réseau hydrogène (matrice-fibre) qui entrave la solubilisation du PVA dans le cas des composites.

III.3. Conclusion

Dans ce chapitre, les plantes locales d'El Diss et d'El Retma ont été employées comme deux nouvelles sources de fibres de cellulose pouvant être utilisées comme renfort potentiel pour l'EVOH, polymère hautement hygroscopique utilisé comme emballage. Les fibres brutes ont été soumises à des traitements visant à éliminer les composants extracellulosiques dans le but de favoriser l'adhésion CF/EVOH via la formation de ponts hydrogène.

- Les résultats de l'analyse par la diffraction des rayons X ont montré une augmentation de la cristallinité après tous les traitements mentionnés. Ceci a été corroboré par les observations microscopiques qui ont mis en évidence une augmentation du taux de fibrillation des fibres et la diminution de leur diamètre en raison de l'extraction des composants paracellulosiques.
- Dans le cas des fibres d'El Diss, les traitements appliqués ont présenté une efficacité maximale étant donné l'extraction totale des composants extracellulosiques, tel qu'il a été confirmé d'après l'analyse thermogravimétrique qui n'a pas révélé de pics de dégradation appartenant à la lignine et l'hémicellulose.
- Par ailleurs, il paraît plus difficile d'isoler des CF à partir de la plante d'El Retma dont le taux de cristallinité, la structure et le processus de décomposition thermique ont indiqué des taux non négligeables d'hémicellulose et de lignine résiduels. Ceux-ci ont été à l'origine des plus faibles taux de cristallinité et stabilité thermique des CF issues d'El Retma.

Après incorporation des fibres traitées dans la matrice EVOH :

- les résultats IRTF ont rapporté la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires entre la matrice EVOH et les fibres cellulosiques, comme indiquée par la diminution de la bande des -OH. Ceci a également été supporté par l'augmentation de la viscosité due à la formation d'un réseau via des ponts hydrogène matrice/CF. la densité du réseau formé a

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

montré une forte dépendance du type de CF étant donné la variation dans la concentration de groupements hydroxyles exposés par CF_D et CF_R .

- Les résultats de DSC ont indiqué que l'incorporation des CF induit un effet de plastification par suite à la diminution de la cohésion au sein de la matrice. Aussi, malgré les ponts hydrogène liant les constituants des composites, le taux de cristallinité a montré une amélioration notable dû au rôle nucléant des CF.
- La résistance des films composites à l'absorption d'eau a été significativement augmentée à cause de la formation d'un réseau et l'implication des groupes OH de la matrice EVOH dans des liaisons hydrogène avec les CF.

Références

- [1] W. Liu, Y.J. Wang et Z. Sun, « Effects of polyethylene-grafted maleic anhydride (PE-gMA) on thermal properties, morphology, and tensile properties of low-density polyethylene (LDPE) and corn starch blends », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, No.13, pp 2904 –2911, **2003**.
- [2] G. Siqueira, J. Bras et A. Dufresne, « Cellulose whiskers versus microfibrils : influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites », *Biomacromolecules*, Vol. 10, No. 2, pp 425-432, **2009**.
- [3] N.E. Marcovich et M.A. Villar, « Thermal and mechanical characterization of linear low density polyethylene/wood Flour composites », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, No. 10, pp 2775–2784, **2003**.
- [4] Ch. Xiong, Q. Rongrong et W. Yanling, « Wood-thermoplastic composites from wood flour and high-density polyethylene », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, No. 2, pp 1160–1168, **2009**.
- [5] G.E. Myers, I.S. Chahyadi, C. Gonzalez, C.A. Coberly et D.S. Ermer, « Wood flour and polypropylene or high density polyethylene composites : influence of maleated polypropylene concentration and extrusion temperature on properties », *International Journal of Polymeric Materials*, Vol. 15, No. 3-4, pp 171-186, **1991**.
- [6] J. George, M.S. Sreekala et S. Thomas, « A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites », *Polymer Engineering and Science*, Vol. 41, No. 9, pp 1471–1485, **2001**.
- [7] L. Yahiaoui, « Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss) », *Mémoire de magister*, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 96 P, **2011**.
- [8] N.E. Zafeiropoulos, D.R. Williams, C.A. Baillie et F.L. Matthews, « Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite material. Part.I. Development and investigation of surface treatments », *Composites part A*, Vol. 33, No. 8, pp 1083-1093, **2002**.
- [9] L.Y. Mwaikambo et M.P. Ansell, «The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement», *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 272, No.1, pp 108-116, **1999**.

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

- [10] H.A. Silvério, W.P.F. Neto, N.O. Dantas et D. Pasquini, « Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites », *Industrial Crops and Products*, Vol. 44, pp 427–436, **2013**.
- [11] I. Van De Weyenberg, T. Chi Truong, B. Vangrimde et I. Verpoest, « Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment », *Composites Part A*, Vol.37, No. 9, pp 1368-1376, **2006**.
- [12] A.J. de Menezes, G. Siqueira, A. Curvelo et A. Dufresne, « Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites », *Polymer*, Vol. 50, No.19, pp 5052–4563, **2009**.
- [13] Z. Zhou, Y. Yang, Y. Han, Qu. Guo, X. Zhang et C. Lu, « In situ doping enables the multifunctionalization of templately synthesized polyaniline@cellulose nanocomposites », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 177, pp 241-248, **2017**.
- [14] P. Lu et Y. Hsieh, « Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 82, No. 2, pp 329–336, **2010**.
- [15] V. Tserki, N.E. Zafeiropoulos, F. Simon et C. A. Panayiotou, « Study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres », *Composites Part A*, Vol.36, No. 8, pp 1110-1118, **2005**.
- [16] E. Abraham, D. Kam, Y. Nevo, R. Slattegard, A. Rivkin, Sh. Lapidot et O. Shoseyov, « Highly modified cellulose nanocrystals and formation of epoxy-CNC nanocomposites », *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 8, No.41, pp 28086–28095, **2016**.
- [17] S. Ouajai et R.A. Shanks, « Composition, structure and thermal degradation of Hemp cellulose after chemical treatment », *Polymer Degradation and Stability*, Vol.89, No. 2, pp 327-335, **2005**.
- [18] A. Thygesen, J. Oddershede, H. Lilholt, A.B. Thomsen et K. Stahl, « On the determination of cristallinity and cellulose content in plant fibres », *Cellulose*, Vol.12, No. 6, pp 563-576, **2005**.
- [19] A. Sbiai, « Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : Effet de l'oxydation au tempo sur les fibres », *Thèse de doctorat*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 236 P, **2011**.
- [20] J.P. Reddy et J. Rhim, « Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from garlic skin », *Material Letters*, Vol. 129, pp 20-23, **2014**.

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

- [21] M.G. Pineda-Pimentel, N. Flores-Ramirez, J.C.F. Sanchez, L.D. Lvova, S.R. Vasquez Garcia et L.G. Gonzalez, « Theoretical analysis and FTIR of cellulose nanowhiskers/poly(ButylAcrylate) », *Superficies y Vacío*, Vol. 29, No. 3, pp 83-86, **2016**.
- [22] X. Zhang, X. Wu, C. Lu, et Z. Zhou, « Dialysis-free and in situ doping synthesis of polypyrrole@cellulose nanowhiskers nanohybrid for preparation of conductive nanocomposites with enhanced properties », *ACS Sustainable Chemical Engineering*, Vol. 3, No. 4, pp 675-682, **2015**.
- [23] E. Fortunati, D. Puglia, M. Mont, L. Peponi, C. Santulli, J. M. Kenny et L. Torre, « Extraction of cellulose nanocrystals from phormiumtenax fibres », *Journal of Polymers and Environment*, Vol. 21, No. 2, pp 319-328, **2013**.
- [24] R. Li, J. Fei, Y. Cai, Y. Li, J. Feng et J. Yao, « Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 76, No. 1, pp 94-99, **2009**.
- [25] Z. Lin, Z. Guan et Z. Huang, « New bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite film with one conductive side through constrained interfacial polymerization », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol.52, No. 8, pp 2869-2874, **2013**.
- [26] H. Kargarzadeh, I. Ahmad, I. Abdullah, A. Dufresne, S.Y. Zainudin et R.M. Sheltami, « Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers », *Cellulose*, Vol. 19, No. 3, pp 855-866, **2012**.
- [27] R. Khiari, Z. Marrakchi, M.N. Belgacem, E. Mauret et F. Mhenni, « New lignocellulosic fibres-reinforced composite materials : A step forward in the valorisation of the Posidonia Oceanica Balls », *Composites Science and Technology*, Vol.71, No. 16, pp 1867–1872, **2011**.
- [28] M.A. NorulIzani, M.T. Paridah, U.M.K. Anwar, M.Y. MohdNor et P.S. H'ng, « Effects of fiber treatment on morphology, tensile and thermogravimetric analysis of oil palm empty fruit bunches fibers », *Composites Part B: Engineering*, Vol. 45, No. 1, pp 1251–1257, **2013**.
- [29] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, Y. Grohens, A. Bendahou et B. Seantier, « Characterization of cellulose nanowhiskers extracted from Alfa fiber and the effect of their dispersion methods on nanocomposite properties », *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 30, No. 17, pp 1899–1912, **2016**.

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

- [30] C.J. Chirayil, L. Mathew et S. Thomas, « Review of recent research in nanocellulose preparation from different lignocellulosic fibers », *Reviews on Advanced Materials Science*, Vol. 37, No. 1, pp 20-28, **2014**.
- [31] F. Franzoso, S. Tabasso, D. Antonioli, E. Montoneri, P. Persico, M. Laus, R. Mendichi et M. Negre, « Films made from poly (vinyl alcohol-co-ethylene) and soluble biopolymers isolated from municipal biowaste », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.132, No. 4, pp 41359-41370, **2015**.
- [32] E. Fortunati, F. Luzi, D. Puglia, A. Terenzi, M. Vercellino, L. Visai, C. Santulli, L. Torrea et J.M. Kennyand, « Ternary PVA nanocomposites containing cellulose nanocrystals from different sources and silver particles : Part II », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 97, No. 2, pp 837–848, **2013**.
- [33] X. Tang et S. Alavi, « Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 85, No. 1, pp 7–16, **2011**.
- [34] F. Franzoso, C. Vaca-Garcia, A. Rouilly, Ph. Evon, E. Montoneri, P. Persico, R. Nistico, R. Mendichi et M. Francavilla, « Extruded versus solvent cast blends of poly(vinyl alcohol-co-ethylene) and biopolymers isolated from municipal biowaste », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 139, No. 9, pp 1-17, **2011**.
- [35] D.G. Dikobe et A.S. Luyt, « Effect of filler content and size on the properties of ethylene vinyl acetate copolymer–wood fiber composites », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.103, No. 6, pp 3645–3654, **2007**.
- [36] K. Borchani, « Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa », *Thèse de doctorat*, École Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Tunisie, 130 P, **2018**.
- [37] G. Lo Re, M. Morreale, R. Scaffaro et F.P. La Mantia, «Kenaf-filled biodegradable composites: rheological and mechanical behaviour », *Polymer International*, Vol. 61, No.10, pp 1542–1548, **2012**.
- [38] B. Koohestani, I. Ganetri et E. Yilmaz, « Effects of silane modified minerals on mechanical, microstructural, thermal, and rheological properties of wood plastic composites », *Composites Part B: Engineering*, Vol.111, pp 103–111, **2017**.
- [39] P. Jandura, B.V. Kokta et B. Riedl, « Cellulose fibers/polyethylene hybrid composites: effect of long chain organic acid cellulose esters and organic peroxide on rheology and tensile

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

properties », *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 20, No. 08, pp 697–717, **2001**.

[40] D. Shumigin, E. Tarasova, A. Krumme et P. Meier, « Rheological and mechanical properties of poly(lactic) acid/cellulose and LDPE/cellulose composites », *Materials Science*, Vol. 17, No. 1, pp 32-37, **2011**.

[41] C. Borsoi, L.C. Scienza et A.J. Zattera, « Characterization of composites based on recycled expanded polystyrene reinforced with curaua fibers », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 128, No.1, pp 653–659, **2012**.

[42] M.A. Pezmanchado, J. Biagiotti et J.M. Kenny, « Comparative study of the effects of different fibers on the processing and properties of ternary composites based on PP-EPDM Blends », *Polymer Composites*, Vol. 23, No. 5, pp 779-789, **2002**.

[43] K.KH. Mokwena et J. Tang, « Ethylene vinyl alcohol: a review of barrier properties for packaging shelf stable foods », *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Vol.52, No. 7, pp 640-50, **2012**.

[44] L. Cabedo, E. Giménez, J.M. Lagaron, R. Gavara et J.J. Saura, « Development of EVOH-Kaolinite nanocomposites », *Polymers*, Vol. 45, No. 15, pp 5233-5238, **2004**.

[45] C. López-de-Dicastillo, J.M. Alonso, R. Catalá, R. Gavara et P. Hernández-Muñoz, « Improving the antioxidant protection of packaged food by incorporating natural flavonoids into ethylene–vinyl alcohol copolymer (EVOH) films », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 58, No. 20, pp 10958-64, **2010**.

[46] L.A. Pothan et S. Thomas, « Effect of hybridization and chemical modification on the water-absorption behavior of banana fiber–reinforced polyester composites », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, No. 6, pp 3856-3865, **2004**.

[47] N.L. Garcia de Rodriguez, W. Thielemans et A. Dufresne, « Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites », *Cellulose*, Vol. 13, No. 3, pp 261-270, **2006**.

[48] J.M. Lagaron, A.K. Powell et G. Bonner, « Permeation of water, methanol, fuel and alcohol containing fuels in high barrier ethylene vinyl alcohol copolymer », *Polymer Testing*, Vol. 20, No. 5, pp 569-577, **2001**.

[49] S. Aucejo, C. Marco et R. Gavara, « Water effect on morphology of EVOH copolymers », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, No. 5, pp 1201-1206, **1999**.

CHAPITRE III CARACTERISATION DES FIBRES D'EL DISS ET D'EL RETMA ET APPLICATION DANS UN COMPOSITE

- [50] Z. Zhang, I.J. Britt et M.A. Tung, « Water absorption in EVOH films and its influence on glass transition temperature », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 37, No. 7, pp 691-699, **1999**.
- [51] Z. Guohua, L. Ya, F. Cuilan, Z. Min, Z. Caiqiong et Ch. Zongdao, « Water resistance, mechanical properties and biodegradability of methylated-cornstarch/poly(vinyl alcohol) blend film », *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, No. 4, pp 703-711, **2006**.
- [52] H.N. Dhakal, Z.Y. Zhang et M.O.W. Richardson, « Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites », *Composites Science and Technology*, Vol. 67, No. 7-8, pp 1674–1683, **2007**.
- [53] A. Saxena, « Nanocomposites based on nanocellulose whiskers », *Thèse de doctorat*, School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Etats unis d'Amérique, 151 P, **2013**.

IV. EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

Introduction

L'objectif de cette partie du travail est d'explorer la possibilité d'extraire efficacement les CNC de deux fibres brutes locales qui sont El Diss et El Retma, fournissant ainsi des candidats potentiels pour une production rentable de CNC. Les fibres d'El Diss seront soumises à deux protocoles d'extractions différents et l'effet des différents paramètres d'extraction sera étudié au cours de ce chapitre.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des CNC extraits et modifiés à partir du coton pour donner des CNC-COOH.

Les résultats de la caractérisation dimensionnelle, microstructurale et thermique des CNC_{DA}, CNC_{DF}, CNC_R et CNC_C issues d'El Diss pour les deux types de méthodes d'extraction, El Retma et du coton, respectivement seront rapportés aussi dans ce chapitre.

IV.1. Extraction des CNC des fibres d'El Diss et d'El Retma

IV.1.1 Caractérisation des tailles des CNC

Les effets de la variation de la source de cellulose, des paramètres de réaction d'hydrolyse sur les tailles des CNC obtenus ont été étudiées pour les suspensions de nanocristaux de cellulose. Les **figures IV.1 (a) et IV.1 (b)** présentent la distribution de taille des CNC extraits des fibres d'El Diss et d'El Retma, déterminée par DLS. Les figures montrent que les tailles des particules sont pour la majorité comprises entre 60-190 nm et 220-600 nm pour les CNC_{DF} et les CNC_R, respectivement. Environ 60% des CNC_{DF} ont un diamètre entre 70 et 170 nm, 20% sont inférieurs à 100 nm et 20% sont entre 220 et 460 nm. Il a été rapporté qu'une distribution de tailles des particules entre 20 et 200 nm produit des dispersions stables et forment des films homogènes [1]. Cependant, les nanoparticules CNC_R montrent une distribution plus large (>200 nm), où 37% ont un diamètre entre 200-300 nm, 60% sont entre 300-500 nm et 6% ont un diamètre de 530 nm.

La distribution différente des tailles des deux types de particules des fibres peut suggérer que les fibres d'El Diss sont plus sensibles au processus d'extraction effectué, en particulier l'hydrolyse acide, par rapport aux dérivés d'El Retma et confirment ainsi que les dimensions des CNC dépendent principalement de leur source et des conditions d'extraction [2].

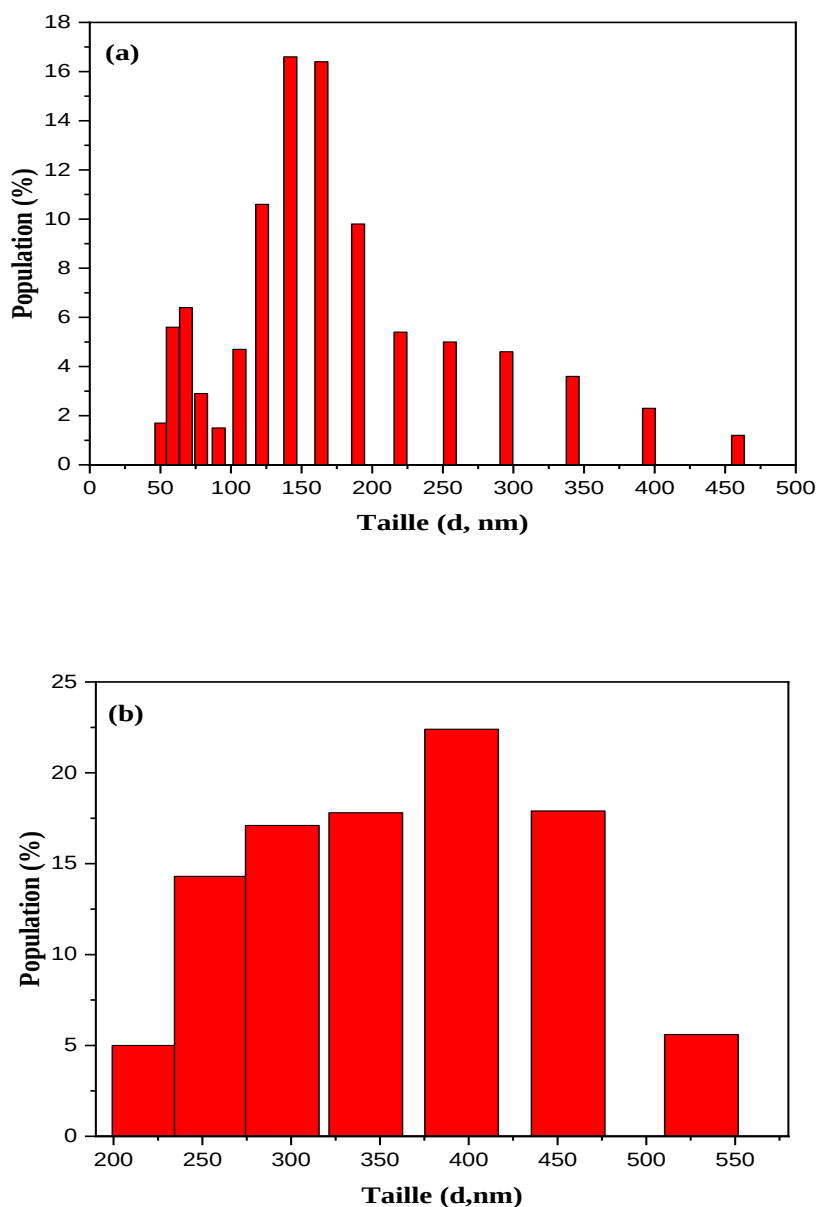


Figure IV.1. Distribution des tailles des CNC_{DF} (a) et CNC_R (b).

La distribution large des tailles des CNC_{DF} et des CNC_R peut s'expliquer aussi par l'existence éventuelle d'agréats de nanoparticules dans l'eau, comme cela a été observé par **Tang et coll [3]** lors de l'extraction des CNC par hydrolyse acide à l'acide phosphorique. Cependant, **Hamliche et coll. [4]** ont suggéré que la distribution large des tailles observées pour les CNC issus des fibres d'Alfa est due à leur rapport d'aspect élevé et l'influence de l'orientation des CNC dans la solution. De plus, il est important de souligner que la technique DLS évalue la taille des particules en se basant sur un modèle sphérique. Ainsi, lorsque les CNC ne sont

CHAPITRE IV EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

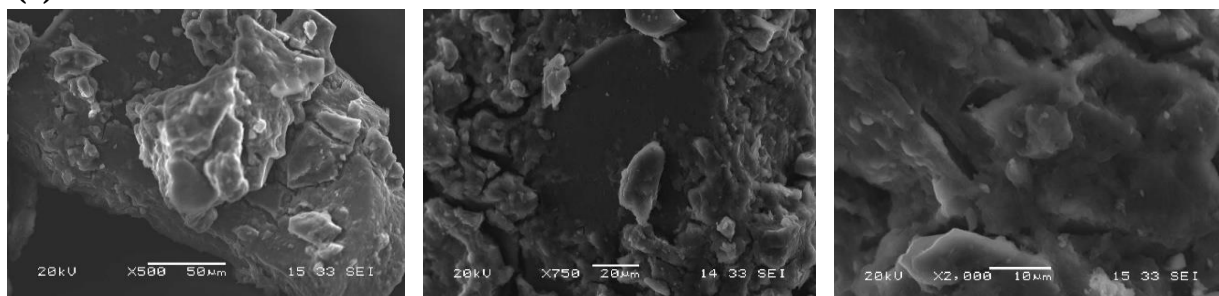
pas agglomérés en une morphologie sphérique, les dimensions obtenues seraient les longueurs des CNC.

IV.1.2. Analyse morphologique

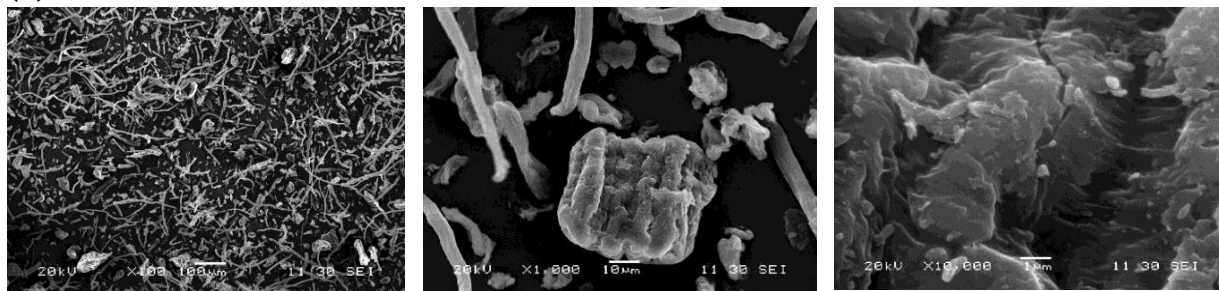
Afin d'estimer le taux d'agrégation des différents CNC issus des fibres d'El Diss et des fibres d'El Retma, les CNC ont été séchés par étuvage et étudiés par MEB, les résultats sont illustrés dans les figures IV.2 (a), (b) et (c) qui correspondent aux CNC_{DF}, CNC_{DA} et CNC_R, respectivement.

Les images MEB montrent que tous les CNC obtenus sont sous forme d'agrégats résultant des structures fractales auto-assemblées en raison de fortes liaisons hydrogènes entre les particules. En effet, lors du séchage, les forces résultant de l'élimination de l'eau et de la température élevée peuvent entraîner le contact moléculaire des CNC et provoquer l'agglomération par formation de liaisons hydrogènes [5].

(a)



(b)



(c)

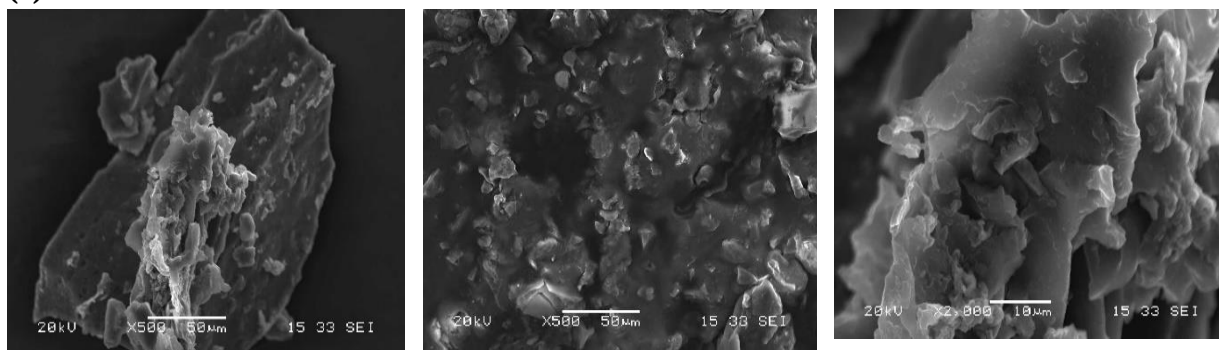


Figure IV.2. Images MEB de CNC_{DF} (a), CNC_{DA} (b) et CNC_R (c) séchées.

CHAPITRE IV EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

Ces interactions sont particulièrement favorisées en raison des groupes hydroxyles existant à la surface des fibrilles de cellulose qui dépendent de la source des CNC et de la méthodologie d'extraction où la nature de la diffusion contrôlée de l'hydrolyse acide est spécifique pour chaque type de fibre initiale (El Diss, El Retma) mais aussi aux traitements supplémentaires induits par les ultrasons [6].

Après le séchage des CNC, les interactions augmentent, ce qui rend la rupture des agrégats difficile même après re-dispersion dans l'eau. Les images MEB obtenues pour les CNC_{DA} et CNC_{DF} indiquent que les surfaces des CNC_{DF} sont plus lisses et présentent moins de cavités, ce qui indique que l'hydrolyse dans le cas des CNC_{DF} n'a pas été efficace pour éliminer les substances extracellulosiques persistants et induire des CNC à une échelle nanométrique. Ces observations correspondent aux observations DLS qui ont souligné la présence de CNC avec des tailles variables dans les suspensions d'eau et indiquent également que les traitements ultrasons effectués avant mesure par DLS n'ont pas aidé à induire une séparation optimale des particules pour une dispersion totale des CNC. Ces mêmes résultats ont déjà été rapportés par de nombreux auteurs [7, 8].

IV.1.3. Potentiel zêta

Le procédé d'hydrolyse par acide sulfurique des fibres permet d'éliminer les parties amorphes et ne conserver que les parties cristallines de la fibre, mais induit la présence de groupements sulfates sur leur surface. La substitution des groupes hydroxyles présents dans la matière cellulosique par les esters de sulfate (HSO_3^-) apportés par l'acide sulfurique induit des charges électriques impliquant une répulsion électrostatique qui contribuerait à diminuer l'aggrégation des particules et à stabiliser la solution de CNC [9]. La quantification des charges à la surface des CNC est obtenue par le potentiel zêta. Dans ce contexte, des études proposent que pour obtenir une stabilité colloïdale, la valeur du potentiel zêta doit dépasser -30 mV alors qu'une valeur de -15 mV annonce le début d'agglomération des particules [10].

Les résultats des mesures du potentiel zêta montrent que les CNC_{DF}, CNC_{DA} et les CNC_R manifestent des charges de surface négatives respectives d'environ -39,8, -11,9 et -15 mV. Les valeurs montrent que la valeur du potentiel zêta des CNC_{DF} est supérieure à celle obtenue pour les CNC_R et est beaucoup plus élevée que celle des CNC_{DA}. Cela est dû à un nombre plus important de groupes hydroxyles sur les surfaces des CNC_{DF} par rapport aux CNC_R et CNC_{DA}, ce qui laisse supposer que les paramètres d'hydrolyse dans le cas des CNC_{DF} sont suffisants pour la génération d'un nombre plus élevé de groupements hydroxyles susceptibles

CHAPITRE IV EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

d'être estérifiés par les ions sulfates. La valeur du potentiel Zêta obtenue pour les CNC_{DA} s'explique par la diminution des charges négatives après ajout de 1% de NaOH. Par contre, les CNC_R révèlent une valeur limite pour une solution stable, on déduit que le type de fibres initiales utilisées pour l'obtention des CNC joue un rôle important dans les propriétés finales des CNC. **Neto et coll. [11]** ont considéré que le potentiel zêta peut dépendre de la forme, des dimensions et aussi de la structure des particules.

Ces résultats sont compatibles avec la distribution de taille des particules qui montrent un profil de distribution de taille plus étroit pour les CNC_{DF} que pour les CNC_R. Pendant l'hydrolyse acide, les microfibrilles d'El Retma exposent moins de groupes hydroxyles à l'estérification par les ions sulfates et par conséquent moins de groupes susceptibles à l'estérification. Les caractéristiques des CNC obtenus après hydrolyse varient en fonction des conditions imposées. Le temps d'hydrolyse et le rapport acide/pulpe affectent les dimensions des particules alors que la température d'hydrolyse peut provoquer une déshydratation et/ou une carbonisation du produit final [12]. Des conditions d'une hydrolyse acide sévères peuvent induire un taux d'estérification plus élevé [13, 14]. Dans notre cas, nous pourrions suggérer que les conditions d'hydrolyse n'étaient pas suffisantes pour induire un taux d'estérification suffisant pour les groupes hydroxyles des CNC_{DA} et CNC_R par les ions sulfate de l'agent traitant.

Tableau IV.1. Valeurs du Potentiel zêta des CNC

Échantillons	CNC _{DF}	CNC _{DA}	CNC _R
Zêta potentiel	-39,8 mV	-11,9 mV	-15 mV

IV.1.4. Analyse structurale des CNC

La réaction d'hydrolyse acide de la cellulose par l'acide sulfurique est schématisée par mécanisme ci-dessous (**figure IV.3**).

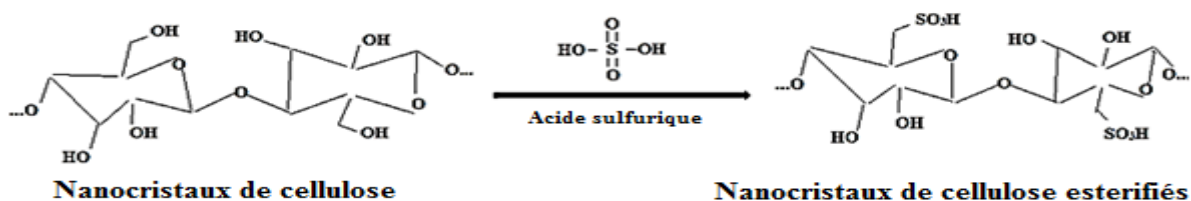


Figure IV.3. Réaction d'hydrolyse de la cellulose par acide sulfurique.

CHAPITRE IV EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

Les modifications chimiques exercées sur les fibres de cellulose d'El Diss et El Retma après traitement à l'acide sulfurique et l'impact des conditions d'hydrolyse sont vérifiées par IRTF. Les spectres IRTF des CNC_{DF} , CNC_{DA} et CNC_R sont représentés par la **figure IV.4**.

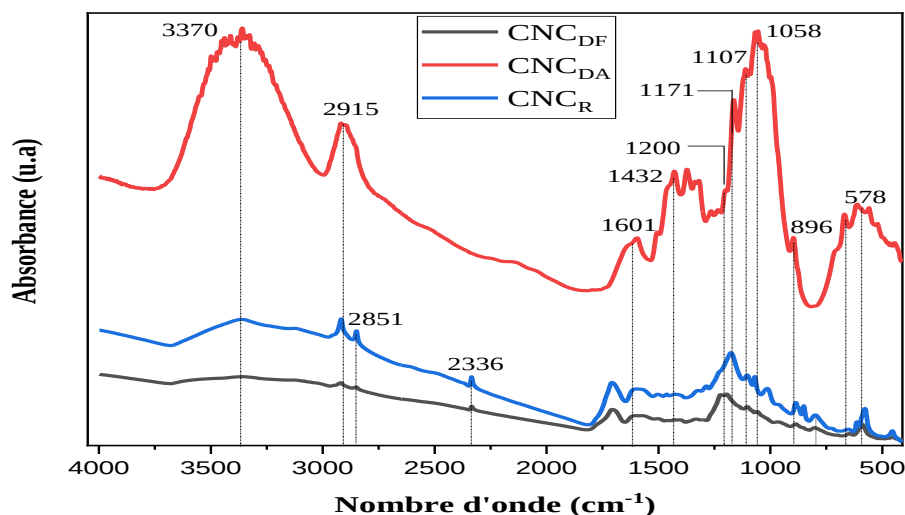


Figure IV.4. Spectres IRTF des CNC_{DF} , CNC_{DA} et CNC_R .

Les spectres IRTF rapportés pour les trois types de CNC sont similaires aux études antérieures [13,15]. Les bandes d'absorption caractéristiques observées confirment la structure cellulosique des CNC. On constate que l'hydrolyse acide n'affecte pas la microstructure cellulosique des microfibrilles. L'extraction des nanocristaux de cellulose est mise en évidence par l'apparition d'une bande fine à 896 cm^{-1} attribuée à l'élongation asymétrique du C-O-C du cycle glucose dans la structure de la cellulose qui apparaît pour tous les CNC. La présence des bandes à 1432, 1171, 1107 et 896 cm^{-1} indique que les CNC présentent effectivement la microstructure de la cellulose I [16]. La bande de vibration à 711 cm^{-1} est assigné à la cellulose I β , alors que la bande devant apparaître à 750 cm^{-1} et qui est attribuée à I α est inexistante [11]. Dans ce contexte, **Fortunati et coll.** [26] ont suggéré que le faible signal autour de 800 cm^{-1} confirme l'existence de nanocristaux de cellulose à l'échelle nanométrique après hydrolyse, inexistant ou très faible pour les CNC_{DA} , dans notre cas. De plus, la réaction de la cellulose avec l'acide sulfurique est confirmée par l'apparition de deux nouvelles bandes aux environs de 1200 cm^{-1} et qui sont attribuées aux groupements sulfates semi-esters [7]. En outre, les spectres IRTF des CNC_{DF} et CNC_R montrent une plus large bande entre 3000 et 3700 cm^{-1} par rapport à celle observée pour les CNC_{DA} et qui correspond

aux vibrations d'élongation des groupements OH. Cela implique une teneur en cellulose plus élevée et la formation d'une grande quantité de groupes O-H en raison de la décomposition de la liaison β -1,4-glucosidique [17]. D'après **Oh et coll.** [18], les bandes de vibration qui apparaissent aux environs de 3700–2995, 2900, 1430, 1375 et 900 cm^{-1} et leurs allures avant et après hydrolyse sont souvent exploitées pour indiquer l'ordre moléculaire de la cellulose où une bande plus large indique une morphologie plus désordonnée. On peut observer que la bande attribuée aux groupements OH est plus nette pour les CNC_{DA} que pour les CNC_{DF} et CNC_{R} . Ceci peut indiquer, qu'en éliminant les parties amorphes, les paramètres d'hydrolyse imposés ont également affecté les parties cristallines de ces derniers, conduisant à un matériau relativement plus désordonné que celui des CNC_{DA} .

De même, **Tang et coll.** [3] ont attribué l'augmentation de l'intensité d'absorption à l'augmentation de la cristallinité de la CNC après hydrolyse et traitement enzymatique. L'évaluation du rapport d'absorbance des bandes aux nombres d'onde à 1432 et 888 cm^{-1} est considérée comme une méthode pour la comparaison des indices de cristallinité des CNC [19]. Leur estimation conduit à une valeur de 1.056360 pour les CNC_{R} , de 1.125287 pour les CNC_{DF} et 1.349583 pour les CNC_{DA} . Ceci implique que la cristallinité des CNC issus des fibres d'El Diss est supérieur à celle des CNC d'El Retma, et confirme le résultat décrit ci-dessus pour les CNC_{DA} .

IV.1.5. Stabilité thermique des CNC

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée pour comparer les caractéristiques de dégradation thermique des composés cellulosiques El Diss et El Retma après hydrolyse par l'acide sulfurique, déterminées à partir des thermogrammes TG et DTG représentés sur la **figure IV.5**. Les valeurs des paramètres de dégradation thermique des différents CNC sont indiquées dans le **tableau IV.2**.

Généralement, le processus de dégradation de la cellulose consiste en une déshydratation, une dépolymérisation par décomposition des unités glycosyliques suivi de la formation d'un résidu carbonisé [20].

Les thermogrammes des CNC présentent trois étapes principales de décomposition correspondant, respectivement, à l'évaporation d'humidité à basse température (inférieure à 100°C), à la pyrolyse primaire (150-300°C), et enfin à la carbonisation lente du résidu solide (après 300°C) [21]. En effet, la première perte de masse des CNC_{DF} , CNC_{R} et CNC_{DA} est détectée entre 50 et 100°C et est attribuée à l'évaporation de l'eau absorbée et/ou adsorbée à la

CHAPITRE IV EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

surface des fibres [21]. La fraction d'eau évaporée est plus importante dans le cas des CNC_{DF} , ce qui démontre une concentration plus élevée en groupes $-\text{OH}$, comme cela a été établi à partir des résultats IRTF et le potentiel Zêta. Cela indique également moins d'agréations et une surface spécifique plus élevée par rapport aux CNC_{DA} et CNC_{R} .

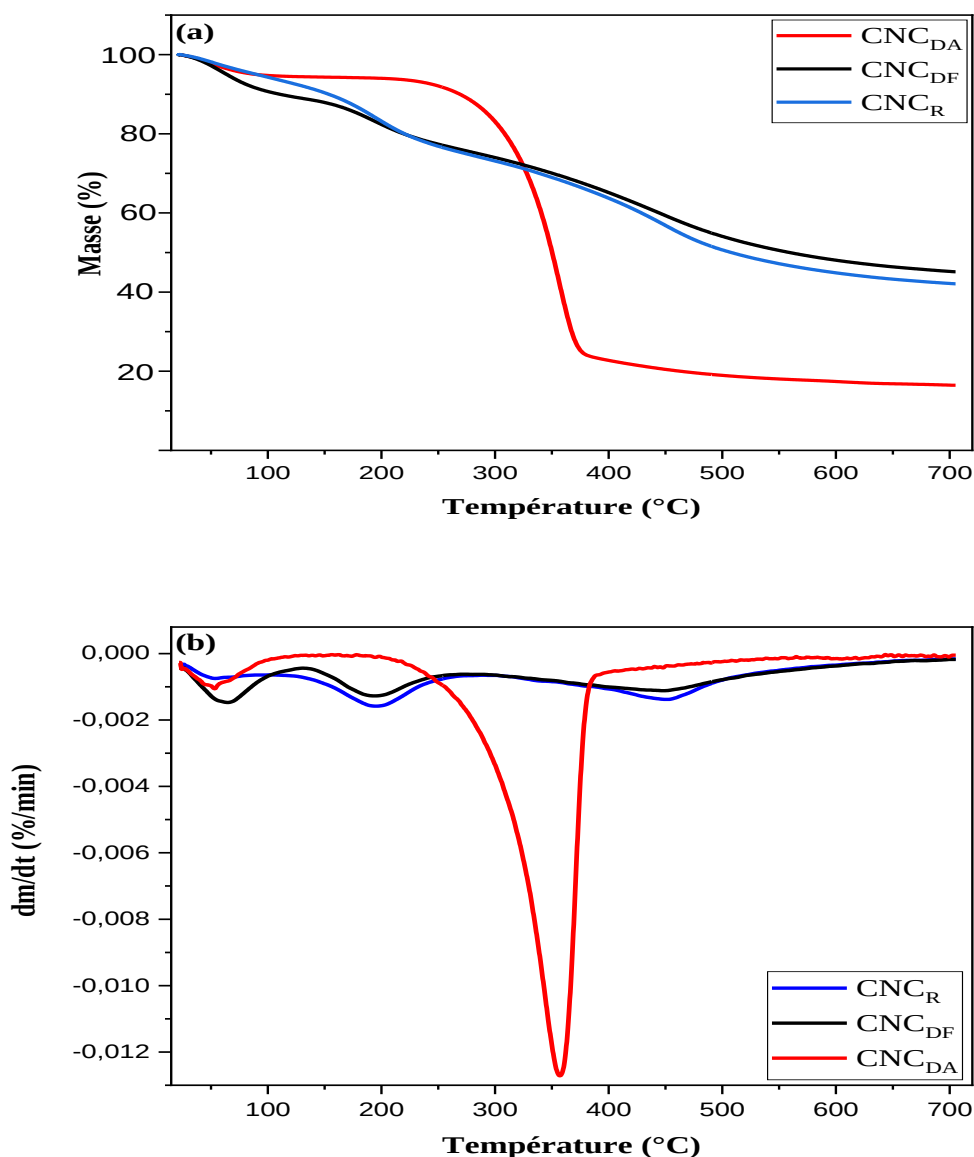


Figure IV.5. Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des CNC_{DA} , CNC_{DF} et CNC_{R} .

La pyrolyse primaire des CNC_{DF} et CNC_{R} commence vers 195°C et est principalement attribuée à la décomposition des régions amorphes sulfatées. Cette température est bien inférieure à la température à laquelle commence la décomposition de la cellulose native qui se

CHAPITRE IV EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

produit dans la plage 250-300°C. Par contre, les CNC_{DA} n'affiche pas de pyrolyse primaire, cela peut être expliqué par le fait que la surface des CNC n'a pas subi d'estérifications par les groupements sulfates comme il a déjà été indiqué par les résultats du potentiel Zêta. La deuxième étape de pyrolyse commence autour de 450°C pour les CNC_{DF} et CNC_R et à 350°C pour les CNC_{DA} et consiste en la décomposition des cristaux non sulfatés [22]. La diminution des paramètres de dégradation des CNC par rapport à ceux des fibres brutes est due à l'acide sulfurique libéré et à la substitution des groupements hydroxyles par des groupes sulfates via l'hydrolyse. Cela provoque une diminution significative de l'énergie d'activation du processus de dégradation des nanocristaux de cellulose [23]. **Mao et coll.** [24] ont suggéré aussi que les groupes sulfates diminuaient la stabilité thermique des nanocristaux de cellulose. Selon leur étude, si ces groupes sont protonés, ils sont susceptibles de catalyser la décomposition des CNC et s'ils ne sont pas protonés, ils peuvent subir des réactions d'élimination qui diminuent également la stabilité des CNC.

Pour expliquer la différence entre les comportements thermiques des nanocristaux de cellulose et des fibres de cellulose, **Lu et Hsieh** [7] supposent que les groupements sulfates à la surface des CNC sont responsables de la transition solide-gaz de la cellulose à des températures plus faibles. Ceci est induit par l'effet catalyseur exercé par les groupes de surface et une surface exposée à la chaleur des phonons plus importante, ce qui se traduit par une conductivité thermique plus élevée. Les faisceaux de cellulose avec de plus petites cristallites permettent une diffusion beaucoup plus aisée des phonons par rapport aux chaînes amorphes contenues dans la cellulose, ce qui explique leur conductivité thermique relativement plus élevée. De plus, **Mao et coll.** [24] ont rapporté que la décomposition à des températures plus faibles des CNC sulfonés est favorisée par l'augmentation du volume libre autour des zones dans les régions fortement sulfatées, à savoir la surface et les extrémités des chaînes.

Tableau.IV.2. Paramètres de dégradation thermique des CNC_{DA}, CNC_{DF} et CNC_R.

Echantillon	T _d (°C)	T _{vmax} (°C)		Δm à T _{dmax} (%)	Résidu à 700°C (%)
		1 ^{er} Pic	2 ^{ème} Pic		
CNC _{DA}	202	/	356	43	17
CNC _{DF}	135	192	448	60	45
CNC _R	129	195	449	57	42

IV.2. Acétylation des nanocristaux de cellulose avec l'anhydride acétique

IV.2.1. Taux d'acétylation des CNC

Une méthodologie a été mise au point pour déterminer le taux d'acétylation, grâce à la spectroscopie IRTF.

Le spectre a d'abord été normalisé sur la bande d'absorption de la liaison C-O des CNC de coton non-modifié (CNC_{Cnm}) – $\nu(\text{C-O})_{\text{Cell}}$ à 1060 cm^{-1} qui n'est pas affectée par le traitement chimique. Le rapport d'intensité I_{1740}/I_{1060} des bandes ($\nu(\text{C=O})$ ester) à 1740 cm^{-1} et ($\nu(\text{C-O})_{\text{cell}}$) à 1060 cm^{-1} utilisée comme référence), a alors été calculé à partir du spectre des CNC acétylés (CNC_{Cm}) [25, 26].

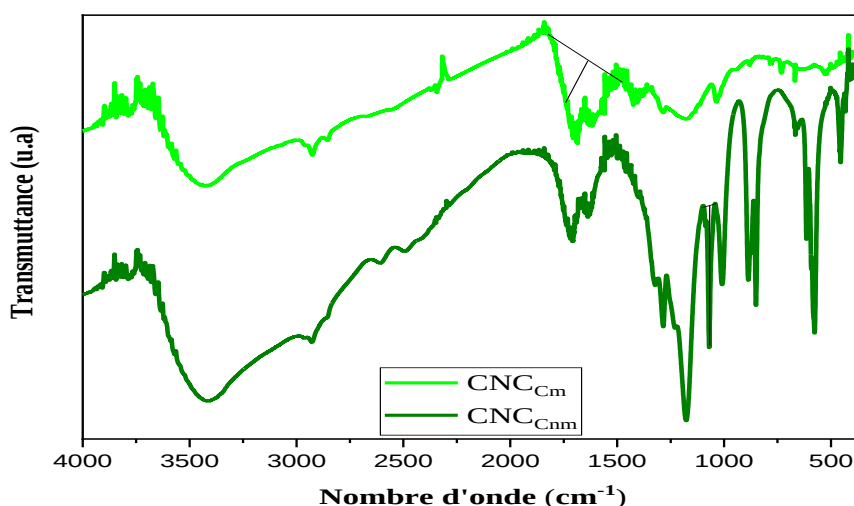


Figure IV.6. Spectres IRTF des CNC_C .

Çetin *et coll.* [27] ont étudié la cinétique de l'acétylation en utilisant cette méthode en fonction du temps de réaction. Ils ont souligné cette méthode est intéressante pour étudier la cinétique de réaction de la cellulose modifiée avec de l'anhydride acétique ou du chlorure de valéryle. Les résultats ont indiqué que l'acétylation était relativement rapide au cours des 2 premières heures, ce qui suggère que les groupes hydroxyles de surface, facilement accessibles, ont d'abord été modifiés. Après 2h, la vitesse de réaction a ralenti. Ce résultat peut être expliqué en termes d'entrave stérique induite par les groupes acétyle greffés à la surface des nanowhiskers ou la mauvaise diffusion de l'acétate de vinyle dans les nanowhiskers.

Ce rapport est ensuite converti en taux d'acétyle relatif au nombre total de fonctions -OH (Ac/OH), établie par saponification et titration des fonctions acétates greffées [28]. Il a été

CHAPITRE IV EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

montré qu'il existait une relation linéaire entre le rapport de bandes I_{1740}/I_{1060} et la fraction massique en acétyle ($Acwt\%$) estimée par titration :

$$I_{1740}/I_{1060} = 0,0282 \times Acwt\% \quad (IV.1)$$

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

$$3 \times 100 - Acwt\% / 162 \quad (IV.2)$$

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

$$Ac/OH (\%) = Acwt\% \times 162 \times 100 / 3 \times 43 \times (100 - Acwt(\%)) \quad (IV.3)$$

Grâce à ce calcul, le taux d'acétylation (Ac/OH) obtenu après réaction a été estimé à 14.69% environ. **Dhuiège [25]** dans son étude a rapporté un taux de 8.7% pour des CNC modifiés à l'acétate de vinyle [25,26].

IV.2.2. Evolution morphologique

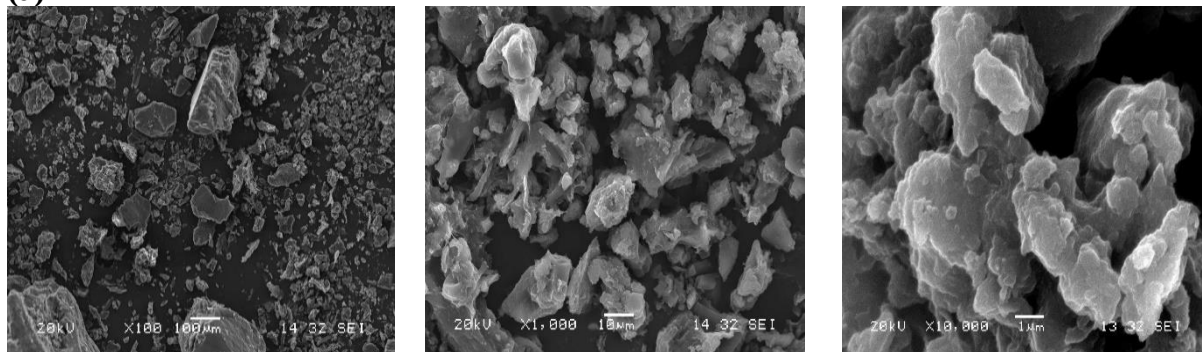
L'une des difficultés majeures lors de la manipulation des CNC est leur forte tendance à s'agglomérer et par conséquent la perte de leur caractère nanométrique. Après modification des CNC et l'élimination des charges statiques responsables de la stabilisation de la solution de CNC, l'état des agrégats a été évalué par MEB.

Les images MEB des CNC_{Cnm} et CNC_{Cm} séchés sont données sur les **figures IV.7 (a) et (b)**. Comme nous l'avons indiqué pour les CNC_D et CNC_R (IV.1.2), les CNC_{Cnm} après séchage montrent des agrégats résultant des structures fractales auto-assemblées en raison de l'apparition de fortes liaisons hydrogène issues des groupements hydroxyles existant à la surface des fibrilles cellulosiques [7,8]. Après soustraction des groupements hydroxyles et substitution par les groupements COOH, les CNC_{Cm} et CNC_{Cnm} ont montré des morphologies similaires, presque de la même taille. Malheureusement, les images MEB ne montrent pas l'effet de l'acétylation sur les dimensions des CNC. **Abraham et coll. [29]** ont montré que l'évaporation simple des suspensions de CNC et des CNC acétylés conduit à l'auto-assemblage des cristaux cellulosiques et forme des films solides qui détiennent une organisation structurale spécifique. Des études antérieures sur les CNC greffés au (PLLA) ont indiqué qu'il n'y a pas de changement évident dans les dimensions physiques des CNC individuels avant et après modification [30]. **Ramírez et coll. [31]** ont montré à travers des résultats de microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FE) que la

CHAPITRE IV EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

forme en bâtonnet et les dimensions des nanocristaux n'étaient pas significativement affectés par l'acétylation, suggérant que seule la surface des CNC était modifiée pendant la réaction.

(a)



(b)

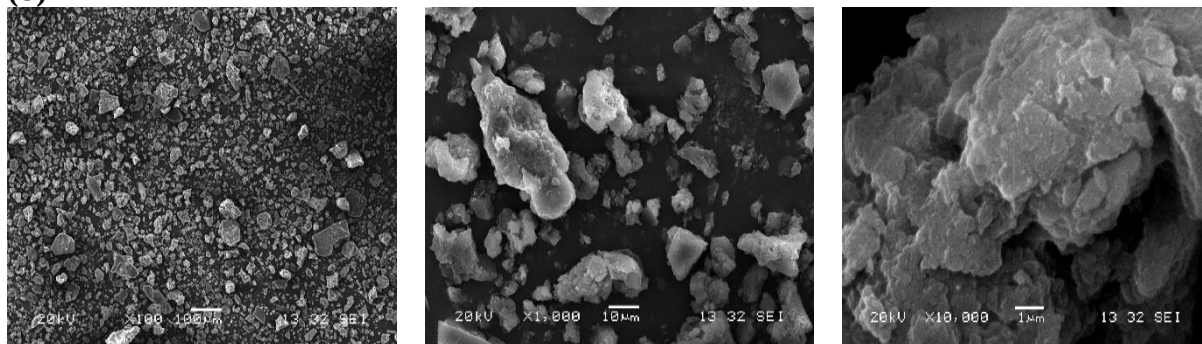


Figure IV.7. Images MEB des CNC_{Cnm} (a) et CNC_{Cm} (b) lyophilisés.

IV.2.3. Analyse structurale

La réaction d'acétylation des CNC_C par acide acétique est schématisée sur la **figure IV.8**.

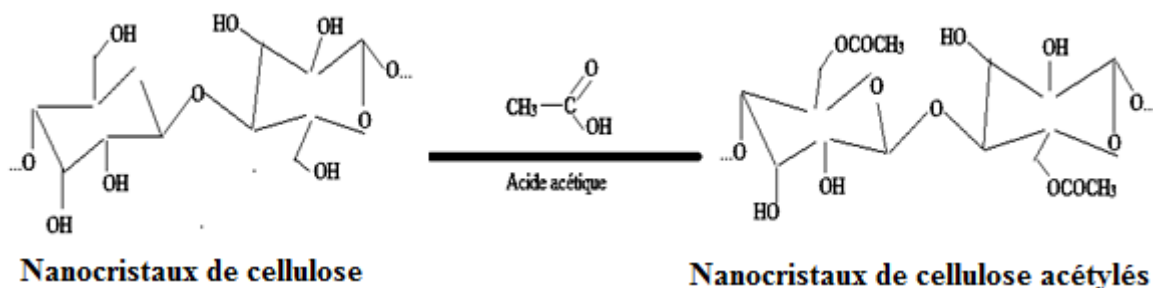


Figure IV.8. Réaction d'acétylation des CNC_C

Les spectres IRTF des CNC non modifiés, chimiquement modifiés et des fibres brutes de coton sont présentés sur la **figure IV.9**.

La structure cellulosique de tous les échantillons analysés est démontrée par l'apparition des fonctions principales communes. Une large bande observée dans l'intervalle compris entre 3650-3000 cm⁻¹ attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles contenus dans la

cellulose et la lignine [32]. Les petites bandes caractéristiques apparues autour de 2875 et 1500 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation des C-H de la lignine. Les vibrations de déformation des groupes O-H de l'eau adsorbée apparaît autour de 1630 cm^{-1} qui est due au caractère hydrophile des fibres cellulosiques [17,33]. La bande à 1428 cm^{-1} est attribuée à la déformation des groupes $-\text{CH}_2$ [16]. Les vibrations d'élongation des C-O apparaissent autour de 1110 et 1060 cm^{-1} [34]. La bande dans la région de 1161 cm^{-1} est due à l'élongation asymétrique du C-O-C du cycle du glucose dans la structure cellulosique [35].

Les spectres IRTF des CNC_{Cnm} et CNC_{Cm} sont similaires et présentent des signaux typiques apparus à 1162, 1111, 1060, 1030, 895 cm^{-1} attribués à l'élongation asymétrique de C-O-C, de l'anneau anhydroglucose, à l'élongation C-O, à la déformation dans le plan des C-H de la cellulose, respectivement [31]. La présence des bandes caractéristiques à 1429, 1163, 1111 et 897 cm^{-1} dans les spectres indique que les CNC sont principalement sous forme de cellulose I β [36]. Cependant, les CNC_{Cm} montrent de nouvelles bandes après modification, attribués aux bandes caractéristiques des groupes acétyle greffés. Il s'agit des vibrations d'élongation du groupe carbonyle C=O à 1740 cm^{-1} et C-O à 1235 cm^{-1} et la déformation hors plan du groupe méthyle à 1375 cm^{-1} (CH_3) [37-42,27,31]. En outre, l'intensité de la bande située à 3342 cm^{-1} , attribuée à l'élongation des groupements O-H du nanocristal de cellulose, a diminué après la modification chimique avec l'anhydride acétique, ainsi on déduit une acétylation réussie des CNC_{Cm} [13,41,43,29].

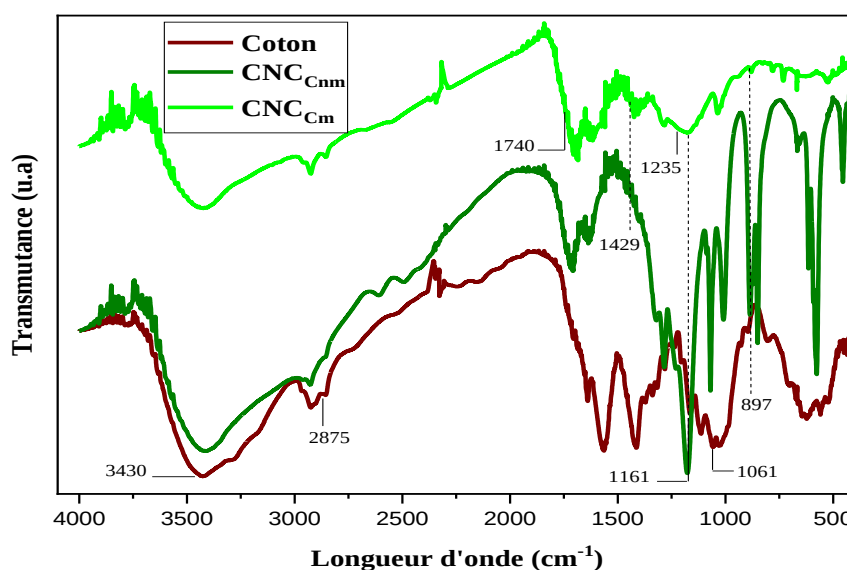


Figure IV.9. Spectres IRTF des fibres du coton brutes et des CNC.

IV.2.4. Stabilité thermique des CNC_C

Pour vérifier l'effet de la modification chimique appliquée sur la stabilité thermique des CNC, une analyse thermogravimétrique a été effectuée. Les thermogrammes ATG et DTG sont rapportés sur la **figure IV.10**. Les paramètres de dégradation thermique ont été déterminés et les résultats sont rassemblés dans le **tableau IV.3**.

Il a été observé que les comportements de dégradation thermique des CNC modifiés et non modifiés étaient différents. Les CNC_{Cnm} et les CNC_{Cm} affichent une première perte de poids à environ 90°C qui est attribuée à l'évaporation de l'eau. Ensuite, une seconde perte de poids à des températures plus élevées est observée aux alentours de 220°C pour les CNC_{Cnm} et à 275°C pour les CNC_{Cm} et enfin, une troisième perte est observée à 405°C pour les CNC_{Cnm} et aux environs de 430°C pour les CNC_{Cm}. Le palier sur le thermogramme DTG attribué à la troisième perte est plus important et distingué pour les CNC_{Cnm} par rapport aux CNC_{Cm}. D'après les résultats rapportés sur le tableau IV.3, on peut observer que la température de début de dégradation est inférieure pour les nanoparticules CNC_{nm} par rapport aux nanoparticules CNC_m, ce qui implique que les groupements sulfates responsables de la dégradation prématurée des CNC sont remplacés par des COOCH₃ augmentant ainsi la température de début de dégradation. Egalement, **Wang et coll. [43]** ont rapporté des résultats similaires où la décomposition des CNC non modifiés s'est déclenchée à une température plus faible et que la décomposition commence à une température inférieure sous l'action des groupes sulfates qui ont probablement été remplacés par les groupements acétates, hydroxyéthyl ou hydroxypropyl après modification et que la déshydratation catalysée par l'acide était inhibée, par conséquent leur température de décomposition augmente. Cependant, **Braun et coll. [44]** ont effectué une analyse ATG des CNC à l'air libre, ils stipulent que la présence de groupes acétates ou butyrates ester à la surface de whiskers n'affecte pas leur stabilité thermique.

Tableau IV.3. Paramètres de dégradation thermique des CNC_{Cnm} et CNC_{Cm}.

Echantillon	T _d (°C)	T _{vmax} (°C)		Δm à T _{dmax} (%)	Résidu à 700 °C (%)
		1 ^{er} Pic	2 ^{ème} Pic		
CNC _{Cnm}	161	224	405	64	41
CNC _{Cm}	222	278	420	69	50

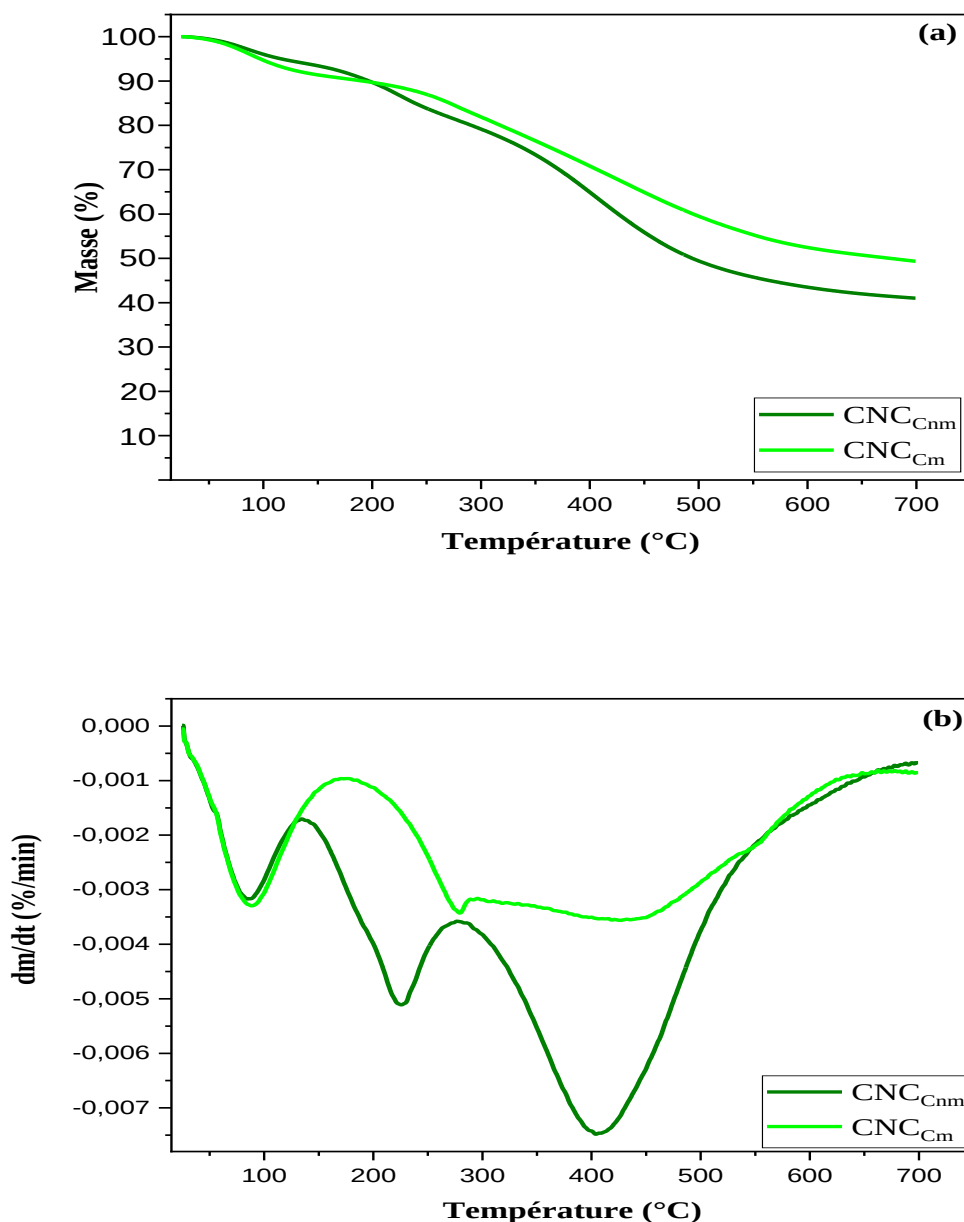


Figure IV.10. Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des CNC_{Cnm} et CNC_{Cm} .

IV.3. Conclusion

Dans ce chapitre, on a extrait des nanocristaux de cellulose à partir de deux plantes locales abondantes qui sont El Diss et El Retma et obtenu des CNC_D et CNC_R , respectivement. Les fibres d'El Diss ont subi deux protocoles d'extractions et deux types de CNC ont été obtenus à savoir les CNC_{DA} et CNC_{DF} . Également, nous avons extrait les CNC à partir du coton industriel. L'effet de la nature de la source des CNC et des paramètres d'extraction ont été

CHAPITRE IV EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

investis par différentes caractérisations, les résultats obtenus ont permis de conclure ce qui suit :

L'analyse de la distribution granulométrique des nanoparticules par DLS a montré que les deux types de CNC obtenus (CNC_{DF} et CNC_{R}) étaient à l'échelle nanométrique, cependant, les paramètres d'hydrolyse n'ont pas été efficaces sur les fibres d'El Retma pour obtenir des tailles plus petites comme il a été le cas pour les CNC_{DF} .

Les images MEB des différentes particules de CNC ont présenté un taux d'agrégation et des tailles élevées. Les mesures du potentiel Zêta ont confirmé ces résultats où le nombre de charge à la surface des CNC_{DF} était supérieur à ceux des CNC_{DA} et CNC_{R} . Ainsi, le type de source et les paramètres de traitement pour l'obtention de CNC influent significativement sur les propriétés finales des CNC.

Les résultats de l'analyse IRTF montrent l'élimination totale des substances paracellulosiques et l'estérification partielle des CNC. La présence des groupements sulfates à la surface des CNC a engendré une stabilité thermique inférieure par rapport aux fibres natives correspondantes comme il a été déduit de l'analyse ATG.

L'étude de l'influence de l'acétylation par l'acide acétique sur les propriétés des CNC issus des fibres de coton a montré à partir des images MEB qu'aucun changement dans la taille des CNC ne s'est produit après acétylation. Par contre, la caractérisation par IRTF a révélé la bande caractéristique attribuée au groupement carbonyle (CO), permettant l'estimation du taux d'acétylation à une valeur de 14%. En conséquence, une amélioration notable de la stabilité thermique des CNC modifiés a été constatée par l'analyse ATG en raison de l'élimination des groupements sulfates et leur substitution par les groupements acétyles.

Références

- [1] J.M. Buffa, G. Mondragon, M.A. Corcuera, A. Eceiza, V. Mucci et M.I. Aranguren, « Physical and mechanical properties of a vegetable oil based nanocomposite », *European Polymer Journal*, Vol. 98, pp 116–124, **2018**.
- [2] M. Börjesson et G. Westman, « Crystalline nanocellulose — preparation, modification, and properties », *Chapitre7, in: Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*, edited by. IntechOpen, London, Angleterre, pp 159-191, **2015**.
- [3] Y. Tang, X. Shen, J.Z. Yanjun, D. Guo, F. Kong et N. Zhang, « Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication », *Carbohydrate polymers*, Vol. 125, pp 360-366, **2015**.
- [4] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, Y. Grohens, A. Bendahou et B. Seantier, « Characterization of cellulose nanowhiskers extracted from alfa fiber and the effect of their dispersion methods on Nanocomposite Properties », *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 30, No. 17, pp 1899-1912, **2016**.
- [5] B.L. Peng, N. Dhar, H.L. Liu et K.C. Tam, « Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 89, No. 5, pp 1191–1206, **2011**.
- [6] Y. Habibi, L. A. Lucia et O. J. Rojas, « Chemistry, self-assembly, and applications », *Chemical Reviews*, Vol. 110, pp 3479-3500, **2009**.
- [7] P. Lu et Y. Hsieh, « Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 82, No. 2, pp 329-336, **2010**.
- [8] I.K. Ibrahim, S.M. Hussinet Y.M. Al-Obaidi, « Extraction of cellulose nano crystalline from cotton by ultrasonic and its morphological and structural characterization », *International Journal of Materials Chemistry and Physics*, Vol. 1, pp 99-109, **2015**.
- [9] P. Satyamurthy, P. Jain, R.H. Balasubramanya et N. Vigneshwaran, « Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 83, No. 1, pp 122-129, **2010**.
- [10] H.P.S.A. Khalil, Y. Davoudpour, N.A.S. Aprilia, A. Mustapha, S. Hossain, N. Islam et R. Dungani, « Nanocellulose based polymer nanocomposite: isolation, characterization and applications », chapter 11, in: *Nanocellulose polymer nanocomposite*, edited by. Vijay Kumar Thakur, Scrivener publishing LLC, Massachusetts, États-Unis, pp 273-309, **2014**.

CHAPITRE IV EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

- [11] W.P.F. Neto, « Etude morphologique des nanocristaux de cellulose et application nanocomposites », *Thèse de doctorat*, Écoles Doctorale Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production, Grenoble, France, 141 P, **2017**.
- [12] S. Elanthikkal, U. Gopala krishna panicker, S. Varghese, S. Varghese et J.T. Guthrie, « Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: isolation and characterization », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 80, No. 3, pp 852-859, **2010**.
- [13] N. Lin, J. Huang, P.R. Chang, J. Feng et J. Yu, « Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid) », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 83, No. 4, pp 1834–1842, **2011**.
- [14] M. Roman et W.T. Winter, « Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose », *Biomacromolecules*, Vol. 5, pp 1671-1677, **2004**.
- [15] J. Trifol, D. Plackett, C. Sillard, O. Hassager, A.E. Daugaard, J. Bras et P. Szabo, « A comparison of partially acetylated nanocellulose, nanocrystalline cellulose, and nanoclay as fillers for high-performance polylactidenanocomposites », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 133, No.14, pp 43257-43268, **2015**.
- [16] E. Fortunati, D. Puglia, M. Mont, L. Peponi, C. Santulli, J.M. Kenny et L. Torre, « Extraction of cellulose nanocrystals from phormiumtenax fibres », *Journal of Polymers and Environment*, Vol. 21, No. 2, pp 319-328, **2013**.
- [17] M.G. Pineda-Pimentel, N. Flores-Ramirez, J.C.F. Sanchez, L.D. Lvova, S.R.V. Garcia et L.G. Gonzalez, « Theoretical analysis and FTIR of cellulose nanowhiskers/poly(ButylAcrylate) », *Superficies y Vacío*, Vol. 29, No. 3, pp 83-86, **2016**.
- [18] S.Y. Oh , D.I. Yoo, Y. Shin et G. Seo, « FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide », *Carbohydrate Research*, Vol. 340, No. 3, pp 417-28, **2005**.
- [19] M. Martinez-Sanz, R.T. Olsson, A. Lopez-Rubio et M.J. Lagaron, « Development of electrospun EVOH fibres reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers. Part I: characterization and method optimization », *Cellulose*, Vol. 18, No. 2, pp 335-347, **2010**.
- [20] C.J. Chirayil, L. Mathew et S. Thomas, « Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers », *Review on Advanced and Material Science*, Vol. 37, No.1/2, pp 20-28, **2014**.
- [21] D.Y. Liu, G.X. Sui et D. Bhattacharyya, « Synthesis and characterization of nanocellulose-based polyaniline conducting films », *Composites Science and Technology*, Vol. 99, pp 31-36, **2014**.

CHAPITRE IV EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

- [22] J. Guoa, W. Duc, S. Wang, Y. Yin et Y. Gao, « Cellulose nanocrystals: a layered host candidate for fabricating intercalated nanocomposites », *Carbohydrates Polymers*, Vol. 157, pp 79-85, **2017**.
- [23] R.L. Razalli, M.M. Abdi, P.M. Tahir, A. Moradbak, Y. Sulaiman et L.Y. Heng, « Polyaniline-modified nanocellulose prepared from semantan bamboo by chemical polymerization: preparation and characterization », *RSC Advances*, 2017, Vol. 7, No. 41, pp 25191-25198, **2017**.
- [24] J. Mao, H. Abushammala, N. Browne et M.-P. Laborie, « Comparative assessment of methods for producing cellulose I nanocrystals from cellulosic sources », chapter 2, in: *Nanocelluloses: their preparation, properties, and applications*, edited by. Agarwal et al., ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington, Etats Unis d'Amérique, pp 19-53, **2017**.
- [25] B. Dhuiège, « Acylation des nanocelluloses en milieu aqueux par transestérification des esters de vinyle et utilisation comme charge dans le caoutchouc naturel », *Thèse de doctorat*, Université de bordeaux, France, 251 P, **2017**.
- [26] J. Brand, « Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose », *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux, France, 224 P, **2017**.
- [27] N.S. Çetin, P. Tingaut, N. Özmen, N. Henry, D. Harper, M. Dadmun et G. Sèbe, « Acetylation of cellulose nanowhiskers with vinyl acetate under moderate conditions », *Macromolecular Bioscience*, Vol. 9, No. 10, pp 997–1003, **2009**.
- [28] P. Tingaut, T. Zimmermann et F. Lopez-Suevos, « Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose », *Biomacromolecules*, Vol. 11, No. 2, pp 454–464, **2010**.
- [29] E. Abraham, D. Kam, Y. Nevo, R. Slattegard, A. Rivkin, S. Lapidot et O. Shoseyov, « Highly modified cellulose nanocrystals and formation of epoxy-nanocrystalline cellulose (CNC) nanocomposites », *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 8, No. 41, pp 28086–28095, **2016**.
- [30] C. Miao et W. Y. Hamad, « In-situ polymerized cellulose nanocrystals (CNC) — poly(l -lactide) (PLLA) nanomaterials and applications in nanocomposite processing », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 153, pp 549–558, **2016**.

- [31] J.A. Ávila Ramírez, E. Fortunati, J M. Kenny, L. Torre et M.L. Foresti, « Simple citric acid-catalyzed surface esterification of cellulose nanocrystals », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 157, pp 1358–1364, **2017**.
- [32] J.P. Reddy et J.-W. Rhim, « Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from garlic skin », *Materials Letters*, Vol. 129, pp 20–23, **2014**.
- [33] X. Zhang, X. Wu, C. Lu et Z. Zhou, « Dialysis-free and in situ doping synthesis of polypyrrole@cellulosenanowhiskersnanohybrid for preparation of conductive nanocomposites with enhanced properties », *ACS Sustainable Chemical Engineering*, Vol.3, No. 4, pp 675-682, **2015**.
- [34] Z. Lin, Z. Guan et Z. Huang, « New bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite film with one conductive side through constrained interfacial polymerization », *Industrial Engineering and Chemistry Research*, Vol. 52, No. 8, pp 2869-2874, **2013**.
- [35] H. Kargarzadeh, I. Ahmad, I. Abdullah, A. Dufresne, S.Y. Zainudin et R.M. Sheltami, « Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers », *Cellulose*, Vol. 19, pp 855-866, **2012**.
- [36] C. Spagnol, E.H. Fragal, M.A. Witt, H.D.M. Follmann, R. Silva et A.F. Rubira, « Mechanically improved polyvinyl alcohol-composite films using modified cellulose nanowhiskers as nano-reinforcement », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 191, pp 25–34, **2018**.
- [37] S. Gårdebjer, A. Bergstrand, A. Idström, C. Börstell, S. Naana, L. Nordstierna et A. Larsson, « Solid-state NMR to quantify surface coverage and chain length of lactic acid modified cellulose nanocrystals, used as fillers in biodegradable composites », *Composites Science and Technology*, Vol. 107, pp 1–9, **2015**.
- [38] G. Frisoni, M. Baiardo, M. Scandola, D. Lednická, M.C. Cnockaert, J. Mergaert et J. Swings, « Natural cellulose fibers : heterogeneous acetylation kinetics and biodegradation behavior », *Biomacromolecules*, Vol. 2, No. 2, pp 476–482, **2001**.
- [39] S.X. Peng, H. Chang, S. Kumar, R.J. Moon et J.P. Youngblood, « A comparative guide to controlled hydrophobization of cellulose nanocrystals via surface esterification », *Cellulose*, Vol. 23, No. 3, pp 1825–1846, **2016**.
- [40] L. Tang, B. Huang, Q. Lu, S. Wang, W. Ou, W. Lin et X. Chen, « Ultrasonication-assisted manufacture of cellulose nanocrystals esterified with acetic acid », *Bioresource Technology*, Vol. 127, pp 100–105, **2013**.

CHAPITRE IV EXTRACTION, MODIFICATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

- [41] A. Junior de Menezes, G. Siqueira, A.A.S. Curvelo et A. Dufresne, « Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites », *Polymers*, Vol. 50, No. 19, pp 4552–4563, **2009**.
- [42] A. Anžlovar, M. Kunaver, A. Krajnc et E. Žagar, « Nanocomposites of LLDPE and Surface-Modified Cellulose Nanocrystals Prepared by Melt Processing », *Molecules*, Vol. 23, No. 7, pp 1782-1796, **2018**.
- [43] N. Wang, E. Ding et R. Cheng, « Surface modification of cellulose nanocrystals », *Frontiers of Chemical Engineering in China*, Vol.1, No. 3, pp 228–232, **2007**.
- [44] B. Braun et J.R. Dorgan, « Single-step method for the isolation and surface functionalization of cellulosic nanowhiskers », *Biomacromolecules*, Vol. 10, No. 2, pp 334–341, **2009**.

V. APPLICATIONS DES CNC DANS UNE MATRICE POLYMERE

Introduction

Le développement de nouveaux matériaux combinants performances et respect de l'environnement a conduit à beaucoup de recherches s'intéressant aux biopolymères et composites et au développement rapide des polymères nanocomposites [1]. Due à leurs propriétés physico-chimiques exceptionnelles et leur compatibilité environnementale, les CNC promettent d'être une alternative pour la substitution de beaucoup de matériaux issus du pétrole [2].

L'utilisation des CNC en tant que renforts dans une grande variété de matrices polymères a été rapportée. Une amélioration des propriétés mécaniques après l'incorporation des CNC a été observée grâce au transfert de contraintes de la matrice aux CNC, facilité par les liaisons hydrogène. Cependant, les CNC sont très difficiles à disperser dans les polymères et ont tendance à s'agglomérer. Pour remédier à ce problème, de nombreuses méthodes ont été menées. Egalement, il a été rapporté que la méthode de préparation des mélanges CNC/matrice polymère influe significativement sur les propriétés thermo-mécaniques des matériaux nanocomposites obtenus [3-6].

Le présent chapitre comporte deux parties. La première partie inclut l'incorporation des CNC_D issus des fibres d'El Diss (désigné dans le chapitre IV sous le nom de CNC_{DF}) dans une matrice EVOH afin de produire des matériaux composites avec des propriétés améliorées. Pour éviter l'agglomération des CNC_D et assurer leur dispersion optimale, du tétraborate de sodium a été ajoutée pour induire la réticulation de l'EVOH, ce qui pourrait restreindre considérablement les mouvements des CNC_D et empêcher leur agglomération pendant la transformation des nanocomposites. Les propriétés thermiques et l'aptitude à l'absorption d'eau des composites EVOH/CNC_D ont été étudiées.

Dans la deuxième partie, une nouvelle méthode d'incorporation a été investie à savoir la prédispersion et la compatibilisation des CNC_D en greffant de l'anhydride maléique à la matrice en présence des CNC_D dans un masterbatch, puis le masterbatch est mélangé à la matrice par fusion. Un mélange de référence est préparé avec un masterbatch PP/CNC_D et du PP-g-AM commercial. Le masterbatch est préparé en solution puis mélangé avec la matrice PP par fusion. Les matériaux nanocomposites obtenus sont caractérisés par différentes

techniques thermiques, mécaniques et rhéologiques. L'état de dispersion des CNC_D dans la matrice PP a aussi été étudié par MEB.

V.1. Caractérisation des nanocomposites EVOH/CNC_D

V.1.1. Analyse structurale des nanocomposites EVOH/CNC_D

L'évolution de la structure chimique des nanocomposites EVOH renforcés par les CNC_D après l'ajout du borax a été étudié par l'analyse IRTF et les résultats sont représentés sur la **figure V.1**.

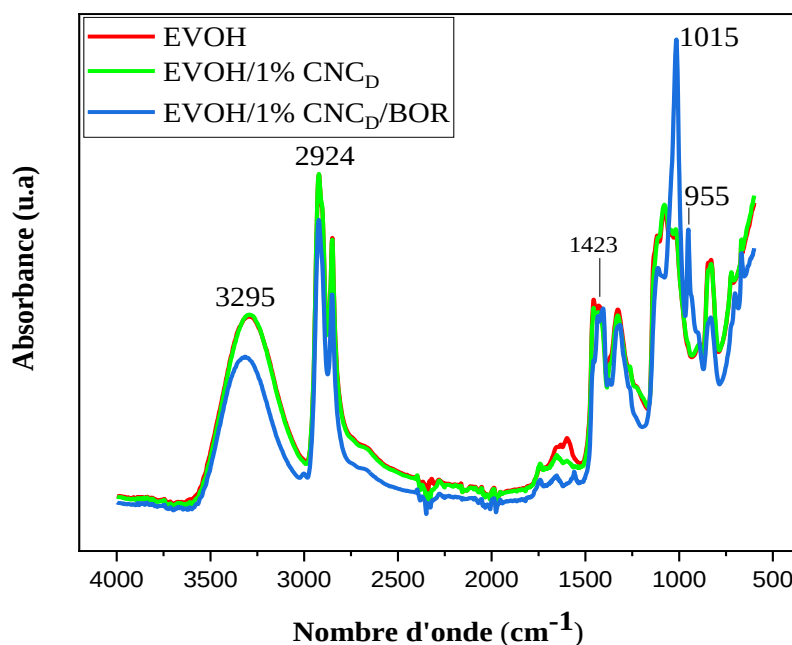


Figure V.1. Spectres IRTF des nanocomposites non traités et traités au borax à 1% de CNC_D.

Les spectres indiquent que les structures chimiques des nanocomposites sont similaires et les bandes caractéristiques de la cellulose se confondent avec les bandes d'EVOH. Les groupes fonctionnels communs entre la structure de la cellulose et de l'EVOH apparaissent dans la gamme de 3600 à 3000 cm⁻¹ et entre 3000 à 2800 cm⁻¹ attribuées aux groupes hydroxyles et aux vibrations d'élongation des groupements alkyles, respectivement [7]. Le spectre IRTF des films EVOH/CNC_D/BOR à 1% de CNC_D montre des variations structurales importantes en raison de l'apparition des bandes supplémentaires aux alentours de 940-1020 cm⁻¹ attribuées à la vibration d'élongation de la liaison B-O et de la bande à 1423 cm⁻¹ correspondant à la relaxation symétrique des liaisons B-O-B indiquant ainsi la réticulation de EVOH. Une diminution de l'intensité de la bande caractéristique des groupes hydroxyles est également

observée [8,9]. **Fortunati et coll.** [10] ont expliqué cette diminution par l'apparition d'interactions impliquant les groupements OH apportés par les nanoparticules de CNC et ceux de la matrice EVOH dans le réseau borax. La réaction de réticulation suggérée entre EVOH et les CNC_D en présence du borax est illustrée sur la **figure V.2**.

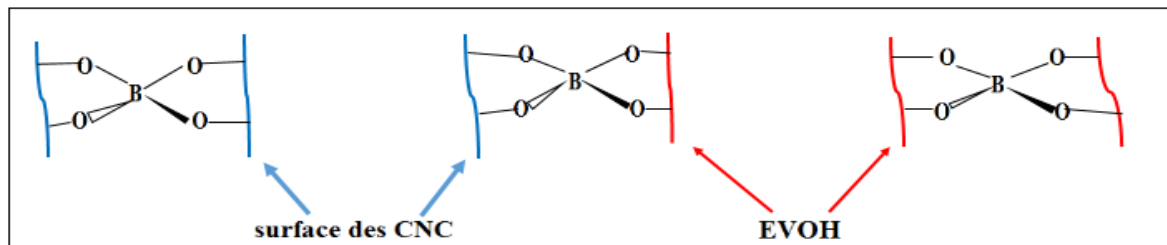


Figure V.2 Réticulation de l'EVOH et les CNC_D en présence du borax.

V.1.2. Propriétés thermiques des nanocomposites EVOH/CNC_D

Les éventuelles interactions des CNC et de la matrice EVOH et les effets de l'ajout du borax dans les nanocomposites préparés ont été investis par DSC. Les **figures V.3 (a) et (b)** présentent, respectivement, les thermogrammes DSC de cristallisation et fusion de l'EVOH pur et des nanocomposites EVOH/CNC_D non traités et traités au borax. Le **tableau V.1** rassemble les principales caractéristiques des nanocomposites EVOH/CNC_D.

Les nanocomposites EVOH/CNC_D/BOR présentent un comportement thermique totalement différent de celui des nanocomposites non traités, en raison de la réticulation de l'EVOH. La T_g des nanocomposites traités par le borax a augmenté de 12°C pour la formulation à 1% et de 5°C pour celle à 3%, par rapport aux nanocomposites non traités. Cela signifie que l'effet plastifiant a été réduit grâce aux interactions établies par le borax à l'interface entre les nanocristaux et la matrice polymère, ce qui a limité la mobilité des chaînes [11]. Le nanocomposite avec 3% de CNC_D présente une T_g plus faible en raison du nombre plus élevé de CNC dans la matrice qui a probablement provoqué plus d'agglomérations et par conséquent moins d'interactions à l'interface. Ce résultat est en accord avec celui rapporté pour les nanofibres PVA/sisal [12]. L'intensité des pics exothermiques de cristallisation a considérablement diminué et leur maximum est déplacé vers des températures inférieures, ce qui implique la nécessité d'une surfusion plus importante pour que les nanocomposites subissent une cristallisation. À cause du processus de cristallisation défavorable pour les nanocomposites CNC_D traités au borax, l'enthalpie de fusion et les valeurs de la cristallinité ont notablement diminuées. Les cristaux d'EVOH semblent être moins parfaits et plus petits, impliquant des températures plus basses pour leur fusion, par rapport à ceux de la matrice pure et des nanocomposites EVOH/CNC_D non traités. Tous ces résultats conduisent à déduire

que l'incorporation du borax induit la réticulation de l'EVOH qui augmente significativement la T_g de la matrice et entrave son aptitude à la cristallisation, comme en témoigne les valeurs de la cristallinité données dans le tableau ci-dessous.

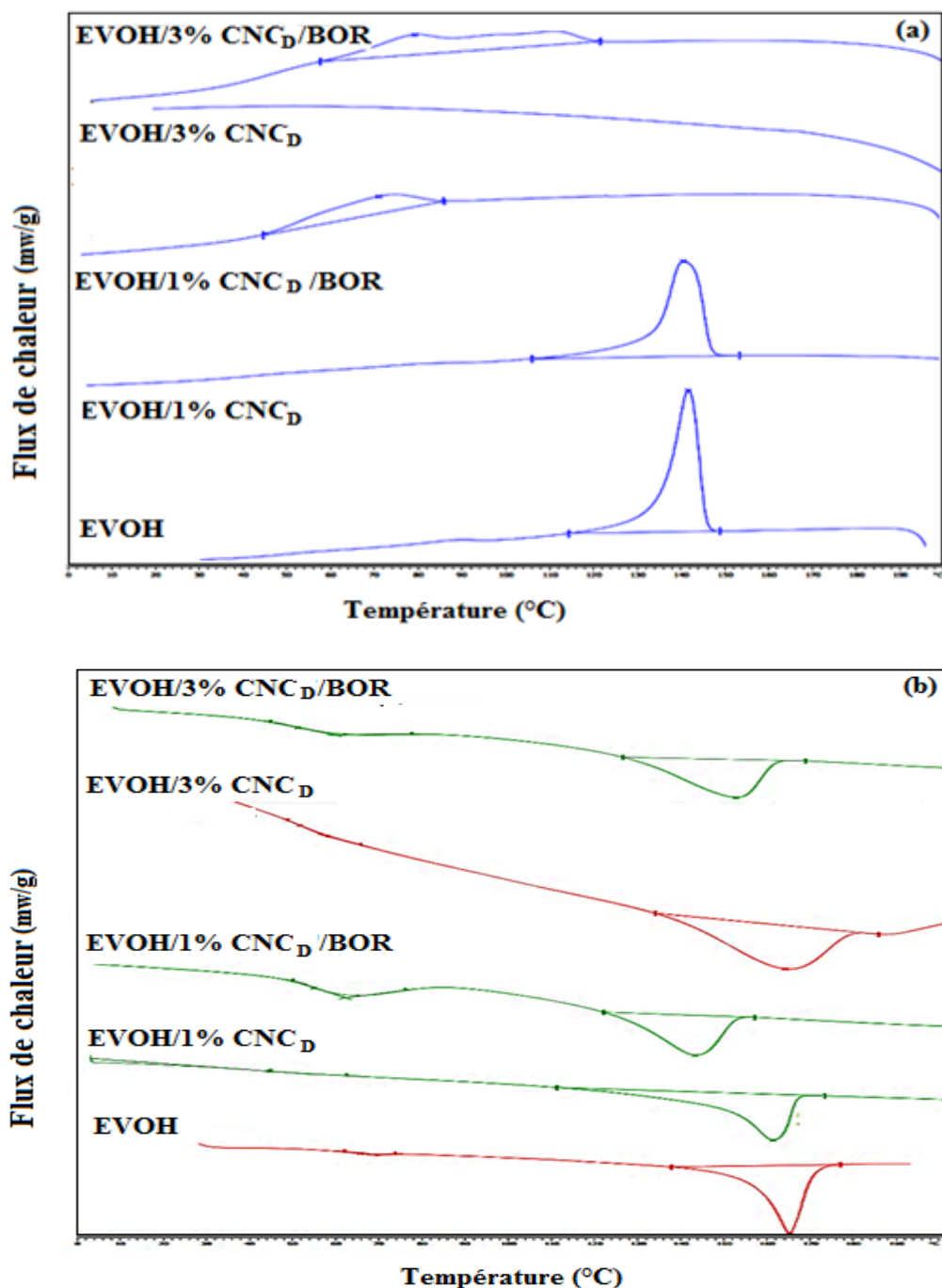


Figure V.3. Thermogrammes DSC de cristallisation **(a)** et de fusion **(b)** des nanocomposites EVOH/CNC_D et EVOH/CNC_D/BOR.

Tableau V.1. Caractéristiques thermiques des nanocomposites EVOH/CNC_D et EVOH/CNC_D/BOR.

Formulations	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	χ _c (%)
EVOH	72	142	42	168	39	23
EVOH/1% CNC _D	52	138	51	159	55	32
EVOH/3% CNC _D	52	/	/	158	65	38
EVOH/1% CNC _D /BOR	64	69	8	142	18	11
EVOH/3% CNC _D /BOR	57	74	15	147	22	13

V.1.3. Absorption d'eau par les nanocomposites EVOH/CNC_D

Le comportement des nanocomposites chargés de CNC_D non traités et traités au borax vis-à-vis de l'absorption d'eau est illustré par la **figure V.4**. La nature hydrophile de la matrice EVOH permet l'absorption de quantités importantes d'eau dans des conditions d'humidité relativement élevées. En effet, les groupements hydroxyles polaires contenus dans la structure EVOH accentuent sa sensibilité à l'humidité car ils interagissent avec les molécules d'eau via les liaisons hydrogènes [13]. La matrice pure EVOH présente un gain de masse de 8.97 (Figure V.4 (a)).

Pour les nanocomposites chargés par des CNC_D, l'absorption d'eau s'effectue à travers les sites polaires présents dans le polymère mais également les whiskers avec leur structure cellulosique où les groupes –OH du glucose sont un site potentiel d'absorption d'eau, ainsi qu'à l'interface polymère/CNC_D [14]. Les films non traités à 1% en CNC_D montre un gain de masse de seulement 1%, par rapport à la matrice EVOH pure. Il a déjà été rapportés par des études antérieures que la cellulose cristalline contrairement à la cellulose non traitée n'absorbe pas des quantités importantes d'eau. Cela implique que l'absorption d'eau est principalement liée à la matrice EVOH et à l'interface EVOH/CNC_D [15]. Le gain négligeable en poids dans ces nanocomposites suggère une bonne adhérence entre les deux composants. **Silvério et coll.** [16] et **Saxena** [17] ont rapporté que les agglomérations de CNC dispersées dans une matrice et la formation d'un réseau par liaisons hydrogène créent une barrière physique contre la diffusion des molécules d'eau. Or, d'autres études ont démontré un comportement opposé où l'absorption d'eau augmente avec l'agglomération des particules [18,19].

Contrairement aux nanocomposites EVOH/CNC_D, les nanocomposites EVOH/CNC_D/BOR à 1% de CNC_D montrent une absorption d'eau plus élevée qu'EVOH pur et les nanocomposites non traités. Ceci est dû au fait qu'après dissolution du borax dans l'eau, il génère des ions

tétrahydroborates $B(OH)_4^-$, ce qui favorise l'absorption d'eau [5].

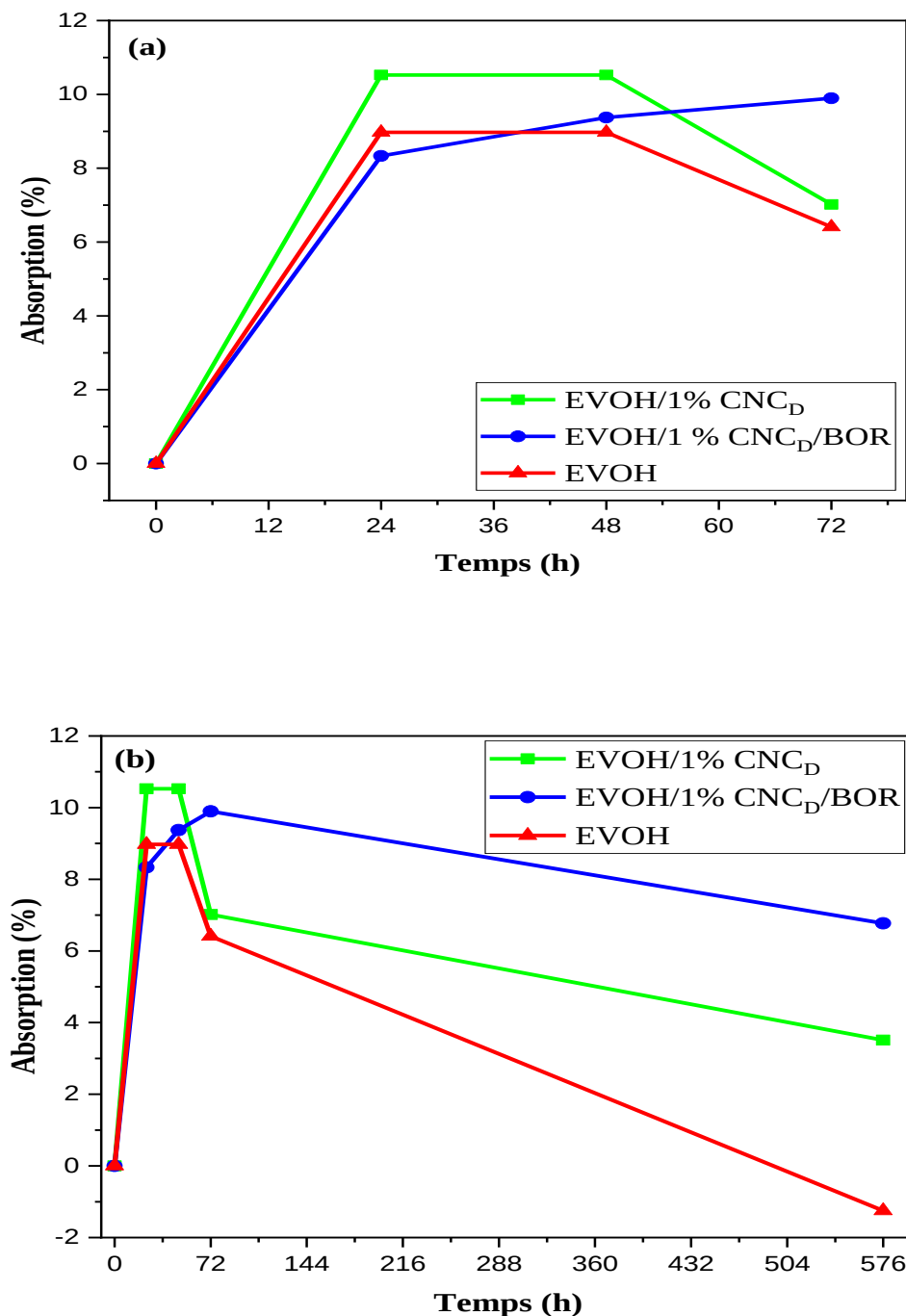


Figure V.4. Taux d'absorption d'eau par les nanocomposites EVOH/CNC_D et EVOH/CNC_D/BOR à 1% de CNC_D : 72h (a) et 576h (b).

Après des temps d'immersion prolongés, une diminution du poids des échantillons est observée (figure V.4(b)). Ce comportement pourrait s'expliquer par la dissolution de la

fraction alcool polyvinylique (PVA) de la matrice copolymère. La perte de poids est plus importante pour la matrice vierge et diminue avec l'ajout des CNC_D. Ceci peut être attribué aux interactions qui s'établissent entre les CNC_D et la matrice polymère via les groupes hydroxyles qui empêchent la solubilisation du PVA. Les matériaux traités au borax ont perdu moins de poids pour une même période d'immersion, démontrant ainsi la réticulation d'EVOH, donc le renforcement et l'amélioration des interactions à l'interface CNC_D/matrice.

V.2. Caractérisation des nanocomposites PP/CNC

V.2.1. Caractérisation structurale des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM

La structure des nanocomposites avec les CNC non greffés (PP/CNC) et greffés (PP/CNC-g-AM) a été analysée par IRTF et les résultats obtenus sont donnés sur la **figure V.5**.

Après l'ajout de CNC dans la matrice PP, aucun changement évident dans les spectres IRTF n'est observé, ce qui indique que la structure de la matrice ne manifeste pas de nouveaux groupes fonctionnels et sa structure n'a pas été modifiée. Cependant, l'intensité de certaines bandes augmente avec l'ajout de CNC greffés ou non greffés. Ces variations sont attribuées à une dispersion homogène de CNC au sein de la matrice [20-22]. On remarque aussi qu'à mesure que la quantité de CNC dans les composites augmente (de 1 à 5% en poids), l'intensité des bandes à 2940, 2913 et 1449 cm⁻¹, attribués aux vibrations d'élongation et de déformation des C-H, augmentent également [22,23]. Deux autres bandes sont observées à 1060 cm⁻¹ et 1165 cm⁻¹ et sont principalement dues aux vibrations d'élongation des C-OH des groupes alcools et l'élongation asymétrique du groupe C-O-C du cycle glucose dans la structure des nanocristaux de cellulose [24,10].

La bande aux environs de 3500 cm⁻¹, assignée aux ponts hydrogènes intermoléculaires est légèrement moins intense pour les spectres des nanocomposites contenant des CNC-g-AM, indiquant que les OH ont réagit avec les groupes anhydrides du compatibilisant. La bande visible entre 1300–1200 cm⁻¹ est due aux élongations du groupement ester C-O, tandis que les bandes à 1630 cm⁻¹ et 1735 cm⁻¹ sont attribuées aux groupementx C=O [25]. Deux bandes supplémentaires peuvent également appartenir à l'AM, et il s'agit des bandes caractéristiques à 993 cm⁻¹ et 849 cm⁻¹ correspondant à l'étirement des liaisons C–O–C typiques de l'anneau époxyde [26].

Les spectres IRTF des échantillons chargés de CNC-g-AM sont similaires à celui de la matrice pure, ce qui implique que le greffage a bien eu lieu, la réaction en masse étant trop

faible pour être détectée par IRTF [25].

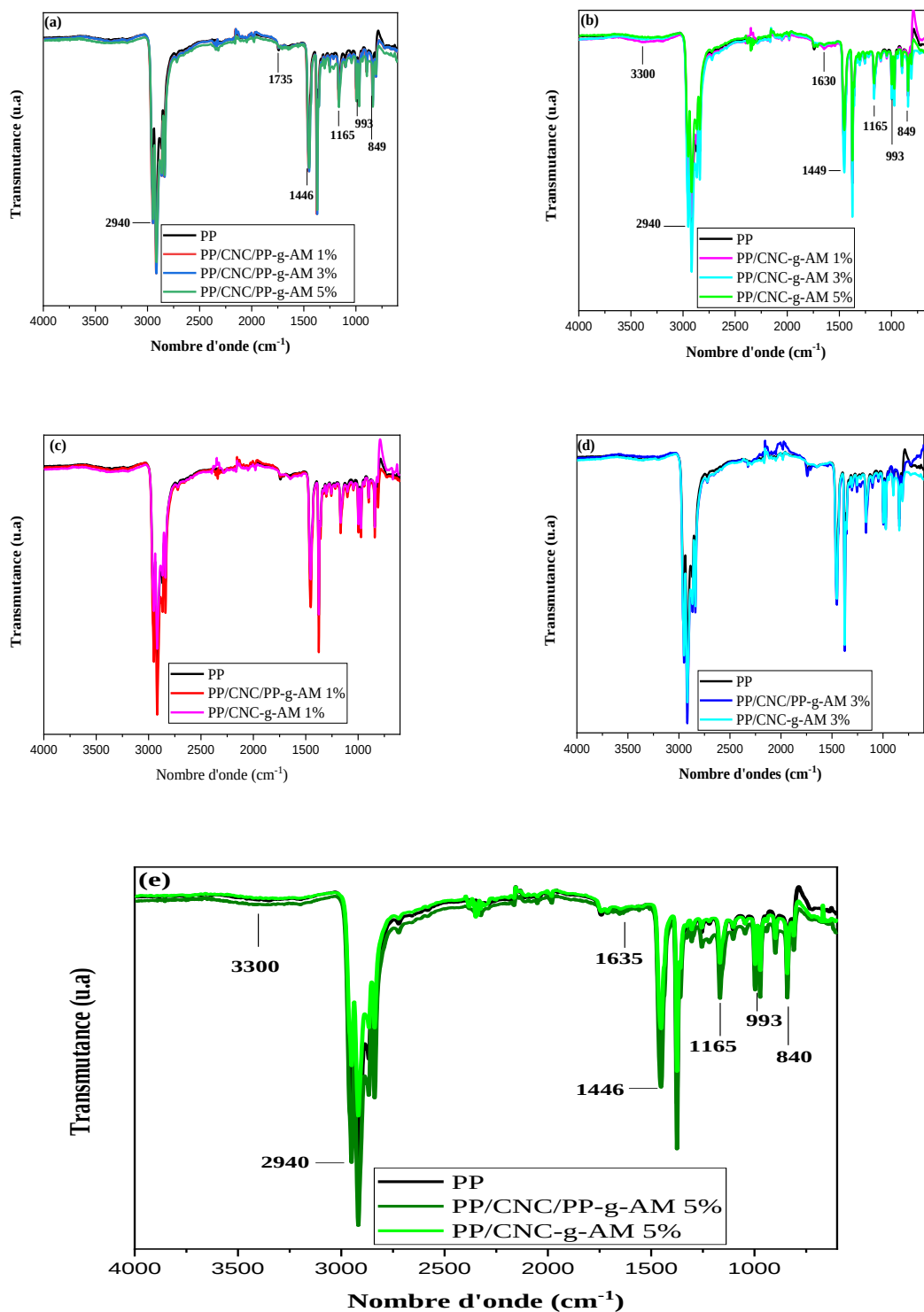


Figure V.5. Spectres IRTF des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM : 1,3, 5% (a), 5% (e), PP/CNC-g-AM : 1, 3, 5% (b), PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM : 1% (c), 3% (d).

V.2.2. Caractérisation morphologique des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM

Afin d'évaluer l'état de dispersion des CNC au sein du PP, la morphologie des surfaces de fracture des éprouvettes de choc des nanocomposites a été observée par MEB (**figure V.6**).

La matrice pure présente une surface assez rugueuse qui dénote le mode de rupture ductile du PP (micrographie (a)). L'aspect rugueux indique la résistance du polymère et la dissipation de l'énergie de la sollicitation sous forme des déformations plastiques localisées car les microfissures sont initiées uniformément dans toute la surface de l'échantillon. Après l'incorporation des CNC avec un taux de 1 et 5% (micrographies (b) et (c)), les CNC incorporés semblent être bien enrobés par la matrice PP, via le PP-g-AM et la dispersion des CNC est régulière. Les nanoparticules ne produisent pas d'effet notoire sur la microstructure du nanocomposite par rapport à la matrice pure [23,27-29]. En raison de la présence de groupes –OH, les CNC semblent mieux se disperser dans la phase PP-g-AM car ils interagissent avec les groupes anhydrides du compatibilisant. Ceci permet, d'un côté, la formation de liaisons covalentes CNC/PP-g-AM susceptibles de provoquer la rupture des agrégats, et de l'autre côté des enchevêtrements PP/PP-g-AM. La rugosité de la surface de fracture est donc due à l'incrustation des CNC dans la matrice et à leur pouvoir de dévier le chemin de la fissure. Ceci est à l'origine d'une résistance élevée de l'échantillon qui dissipe ainsi l'énergie dans le processus d'initiation de nouvelles fissures.

Par ailleurs, dans le cas des nanocomposites à CNC modifiés, la surface de fracture est d'autant plus lisse que le taux de CNC augmente. En effet, malgré le greffage des CNC par l'AM, leur caractère hydrophile reste toujours conservé. Ceci implique une mauvaise dispersion des CNC dans la matrice à mesure que leur teneur augmente et le changement dans le comportement de rupture du PP. Avec l'augmentation du taux de CNC jusqu'à 5% (micrographie (e)), la surface devient plus lisse impliquant la transition du PP à un mode de rupture plus fragile caractérisé par des processus de dissipation moins évidents en raison du manque d'adhésion PP/CNC-g-AM.

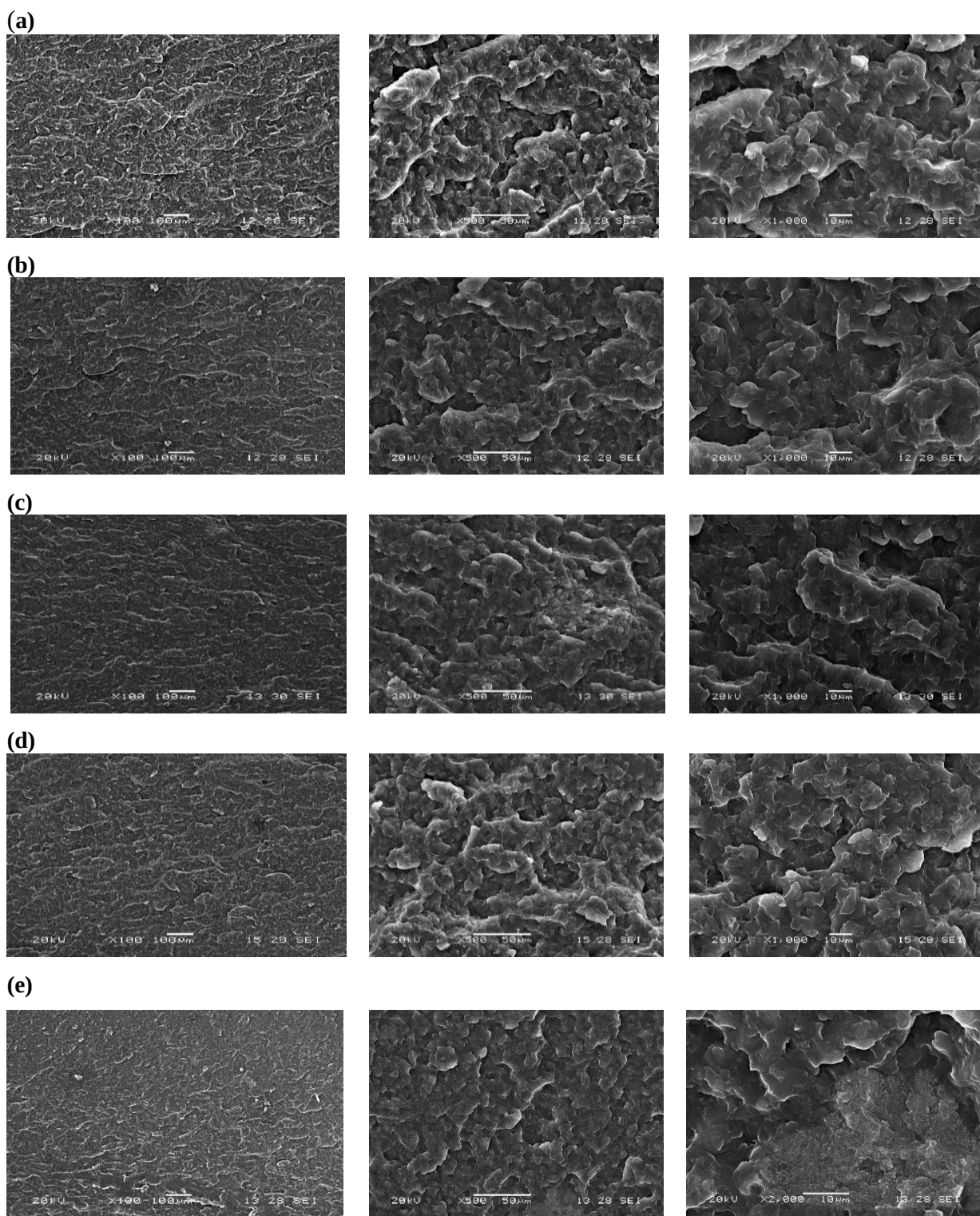


Figure V.6. Micrographies électroniques des nanocomposites : PP vierge **(a)**, PP/CNC/PP-g-AM 1% **(b)**, PP/CNC/PP-g-AM 5% **(c)**, PP/CNC-g-AM 1% **(d)** et PP/CNC-g-AM 5% **(e)**.

V.2.3. Caractérisation thermique des nanocomposites à CNC non greffés et greffés

V.2.3.1. Stabilité thermique

L'effet de l'ajout des CNC à une matrice PP et de la compatibilisation des deux composants avec de l'anhydride maléique greffé sur la stabilité thermique des nanocomposites a été étudiée. Les thermogrammes TG et DTG obtenus sont reportés sur la **figure V.7**.

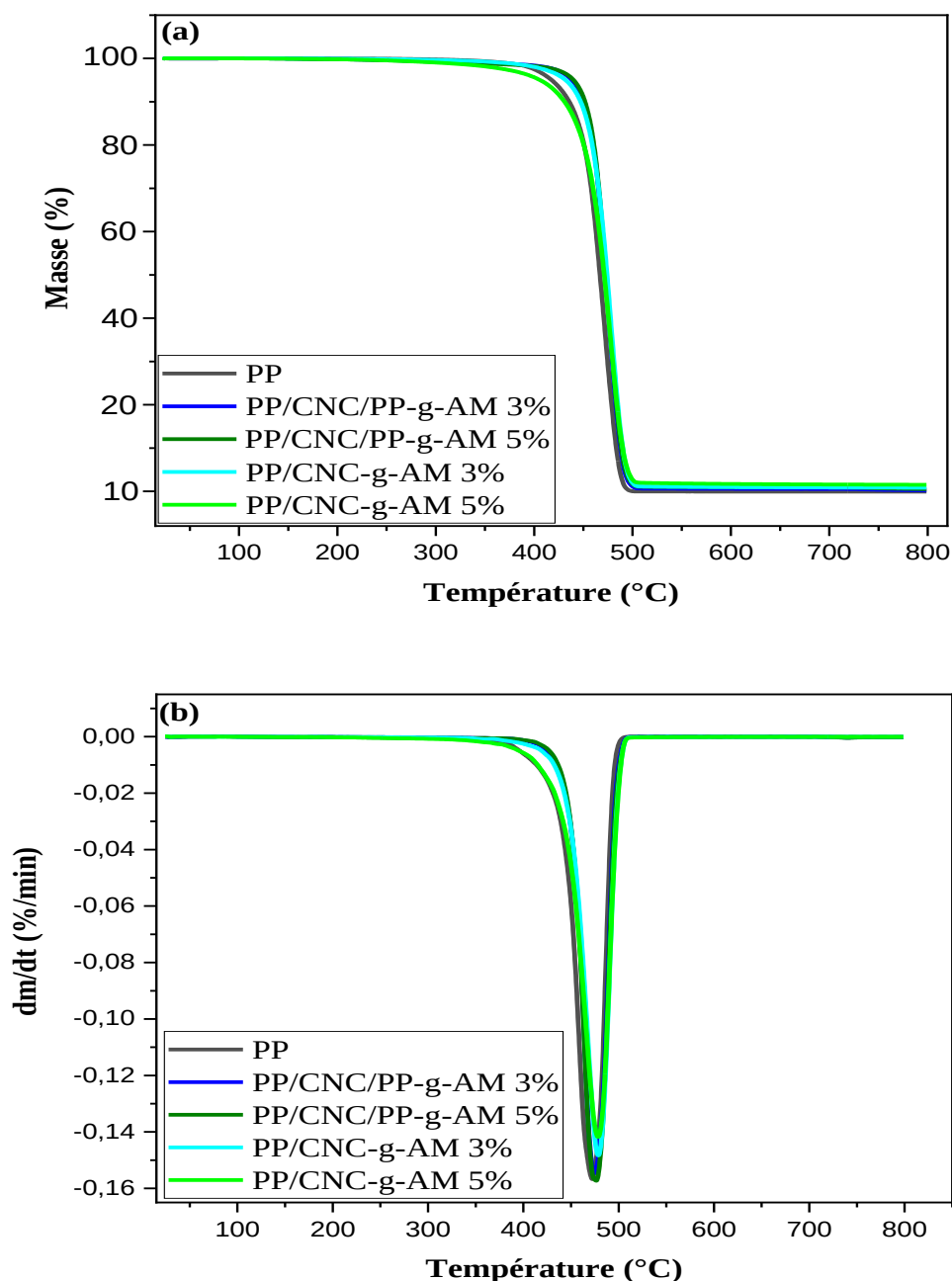


Figure V.7. Thermogrammes TG (a) et DTG (b) des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM.

Les thermogrammes TG et DTG des différents nanocomposites montrent une seule étape de dégradation aux environs de 470°C semblable à la matrice pure. L'incorporation des CNC au sein de la matrice avec le PP-g-AM n'affecte pas considérablement la stabilité thermique de la matrice PP. Aussi, la présence des CNC-g-AM ne montre pas une variation dans la température de dégradation des nanocomposites de CNC. Cependant la présence des CNC greffés et non greffés à différents taux de charge augmente légèrement la température de début de dégradation par rapport à la matrice pure, excepté pour le mélange PP/CNC-g-AM à 5% de CNC pour lequel on remarque une diminution de la température de début de dégradation. Des études antérieures ont suggéré que l'ajout de CNC à une matrice polymère conduit généralement à une diminution de la stabilité thermique. Ceci est lié à la faible stabilité thermique des CNC [22]. A partir de ces résultats, on peut dire que relativement aux composites à fibres d'El Diss, les nanocomposites à CNC révèle une stabilité thermique meilleure due à la fois au PP-g-MA et à l'AM greffé aux CNC. **Fortunati et coll. [30]** ont souligné que l'ajout de CNC modifiés n'affecte pas le comportement de dégradation des différentes matrices polymères. Or, d'autres études ont révélé que l'incorporation de nanocristaux de cellulose améliore la stabilité thermique des biopolymères à mesure que la quantité de CNC augmente [31,10].

Les résultats obtenus confirment les résultats du MEB où on a observé que les CNC sont complètement enrobés dans la matrice qui joue un rôle d'isolant à la dégradation prématurée des CNC. Ce résultat montre aussi l'efficacité du compatibilisant (PP-g-AM) mélangé par solution dans le nanocomposite et du greffage sur les CNC qui ont amélioré la dispersion des CNC au sein de la matrice.

Tableau.V.2. Paramètres de dégradation thermique des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM.

Echantillon	T _d (°C)	T _{vmax} (°C)	Δm à T _{dmax} (%)	Résidu à 700 °C (%)
PP	400	472	42	0.04
PP/CNC/PP-g-AM 3%	420	474	39	0.55
PP/CNC /PP-g-AM 5%	420	476	43	0.9
PP/CNC-g-AM 3%	414	477	37	0.9
PP/CNC-g-AM 5%	373	479	32	1.59

V.2.3.2. Comportement de fusion et de cristallisation

Les thermogrammes du second chauffage de la matrice PP et des nanocomposites PP/CNC sont représentés sur la **figure V.8**. Le PP-g-AM présente une température de fusion à 168°C et une T_c à 109°C. Ces changements relativement à la matrice PP ($T_f=160^\circ\text{C}$, $T_c=122^\circ\text{C}$) sont engendrés par l'addition du peroxyde qui, crée des chaînes plus courtes susceptibles de cristalliser à une température plus faible en donnant des cristaux plus ordonnés que ceux formés à partir des chaînes plus longues du PP.

Les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM ne montrent aucune variation des températures T_f , notées autour de 160°C, et T_c qui se trouvent vers 122°C, par rapport à la matrice pure. Les enthalpies de fusion et de cristallisation ont subi une légère diminution. Ces mêmes résultats ont été observés pour les composites à matrices PVA/chitosane [32] et PCL [33] où la présence des CNC n'a pas affecté leur comportement thermique. Le taux de cristallinité est également invariable, comme il a été déjà reporté dans d'autres travaux [34,35]. A l'opposé, **Haque et coll.** [26] ont signalé une diminution significative des valeurs de ΔH_c et ΔH_f pour les mélanges PLA/CNC/PVA-g-AM, mettant ainsi en évidence de fortes interactions entre les deux polymères et proposant que le processus de nucléation est plus affecté par l'AM que par les nanocristaux de cellulose.

L'effet des CNC sur la cristallisation et la croissance des cristaux de polymères a été intensivement étudié par DSC. Une teneur élevée en CNC induit plus de sites d'interactions par liaisons hydrogènes et par conséquent, une cristallinité plus faible [22,26]. Aussi, plusieurs auteurs ont rapporté que les CNC agissent comme agent de nucléation, augmentant notamment T_f , T_c et χ_c , et ce en raison du nombre accru de noyaux hétérogènes favorisant la cristallisation. L'augmentation de T_f peut être liée à la présence de lamelles cristallines plus épaisses et plus ordonnées [36]. De plus, **Chen et coll.** [37] ont observé que les CNC non modifiés agissent comme agent de nucléation, augmentant ainsi la valeur de T_c ; tandis que les CNC greffés agissent comme agent anti-nucléant en inhibant la mobilité des segments de chaînes, résultant en une réduction de T_c et de la vitesse de cristallisation [37,38]. Par ailleurs, une augmentation de la valeur χ_c est observée en présence de CNC modifiés [39]. Selon ces auteurs, le pouvoir de cristallisation accru des CNC modifiés est le résultat d'une bonne dispersion et d'une interaction interfaciale CNC-polymère.

Dans le cas du nanocomposite PP/CNC/PP-g-AM, les groupements fonctionnels sont portés par la phase PP-g-AM et donc les CNC polaires vont préférentiellement se disperser dans la phase PP-g-AM ou à l'interface PP/PP-g-AM. Par ailleurs, dans le nanocomposite PP/CNC-g-

AM, il semblerait que la différence de polarité entre les deux matériaux est à l'origine d'une mauvaise adhésion des CNC à la matrice. Dans les deux cas, les CNC greffés et non greffés ne peuvent donc affecter le comportement de cristallisation de la matrice PP.

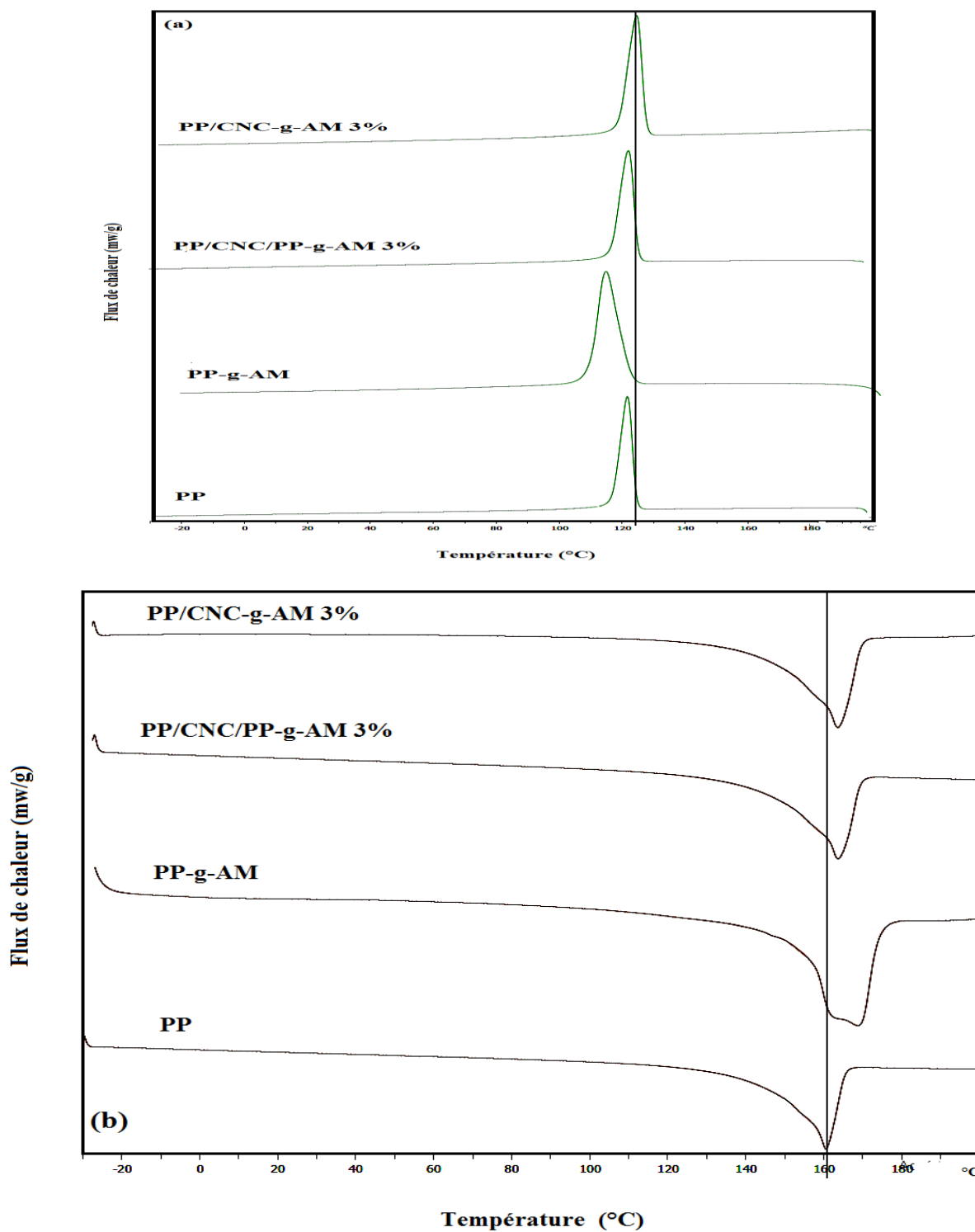


Figure V.8. Thermogrammes DSC de cristallisation **(a)** et de fusion **(b)** des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM à 3% de CNC.

Tableau V.3. Caractéristiques thermiques des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM.

Formulations	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	χ _c (%)
PP	122	101	160	100	49
PP/ CNC/ PP-g-AM 3%	122	97	161	98	49
PP/ CNC-g-AM 3%	122	93	161	94	47

V.2.4. Comportement au mélange des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM

Le mélange des CNC-g-AM avec le PP a été réalisé en solution comme première étape (masterbatch), puis le pré-mélange a été incorporé dans la matrice PP par fusion dans un plastographe. L'évolution du couple de malaxage des nanocomposites en fonction du temps est enregistrée et les résultats sont rapportés sur la **figure V.9**.

D'après les rhéogrammes obtenus, on a au début une augmentation du couple, due à l'état solide des granulés, puis le couple diminue progressivement avec la fusion du polymère jusqu'à atteindre une valeur constante qui correspond à la stabilité de la matière en fusion. La matrice PP et la formulation à 3% de CNC-g-AM atteignent l'état de fusion au bout de 2 minutes environ alors que les formulations à 1 et 5% affichent, respectivement des temps plus courts de l'ordre de 80 et 50 secondes environ.

Pour les nanocomposites PP/CNC-g-AM, le couple des mélanges varie légèrement avec les taux de charge de 1 et 3%, mais il diminue fortement pour celui à 5%. Pour les faibles teneurs en CNC-g-AM, l'effet des nanoparticules sur les interactions interchaines est relativement faible et donc la viscosité varie faiblement comparé à la matrice PP pure. La légère augmentation notée pour la formulation à 3% est expliquée par le fait que les nanocristaux induisent une résistance au processus du mélange, comme il a été déjà observé dans une étude sur les nanocomposites à nanoparticules d'argile [40]. Or, la faible viscosité du mélange à 5% pourrait être due à une quantité plus élevée du solvant (le mélange en solution est introduit seul sans rajout de matrice).

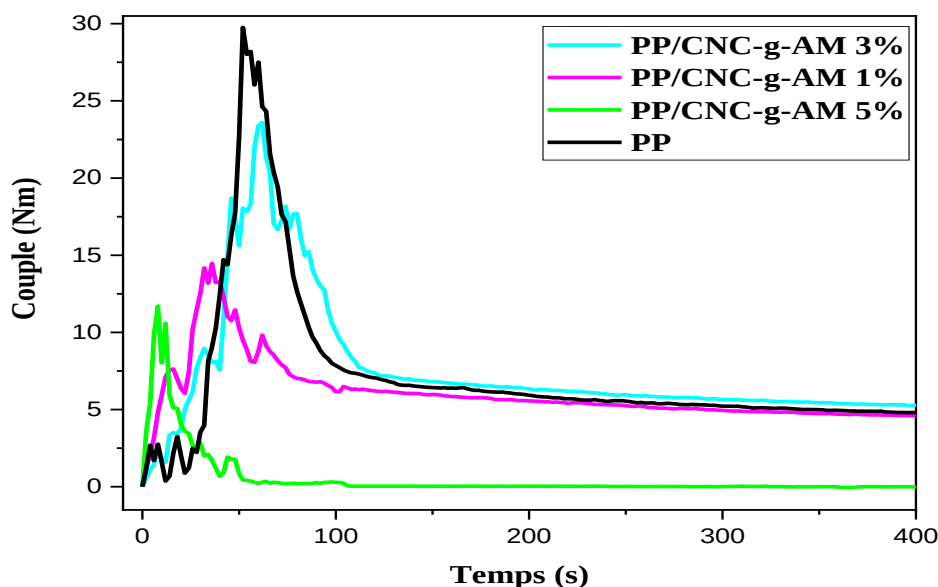


Figure V.9. Evolution du couple de malaxage des nanocomposites PP/CNC-g-AM en fonction de la teneur en CNC et du temps.

V.2.5. Propriétés rhéologiques des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM

Les mesures rhéologiques sont réalisées pour mettre en évidence l'influence des CNC sur les propriétés viscoélastiques de la matrice et obtenir des informations sur leur degré de dispersion et leurs interactions avec la matrice. Les variations des modules de conservation G' et de perte G'' et de la viscosité complexe η^* de la matrice PP et des nanocomposites PP/CNC/PP-g-MA et PP/CNC-g-AM sont représentées sur les **figures V.10** et **V.11**.

Un balayage en fréquence est réalisé sur un domaine allant de 0.01 à 100 Hz à une température de 195°C. Pour se placer dans le domaine viscoélastique linéaire, les balayages en fréquence ont été réalisés à une déformation constante de 0.1% pour le PP vierge et 1% pour les nanocomposites PP/CNC.

De manière générale, il est noté que lorsque les CNC sont dispersés de façon homogène dans une matrice polymère, une augmentation à la fois de G' et G'' est observée en raison d'un transfert de contrainte efficace de la matrice au renfort, affecté également par l'agglomération des nanoparticules [41,42]. Aussi, la viscosité du polymère augmente proportionnellement avec la teneur en nanoparticules. Les nanocristaux de cellulose se logent entre les chaînes du polymère et affectent les propriétés viscoélastiques de la matrice. En conséquence, la viscosité complexe des nanocomposites augmente. Cet effet devrait être plus prononcé avec

l'augmentation de la teneur en charge [43].

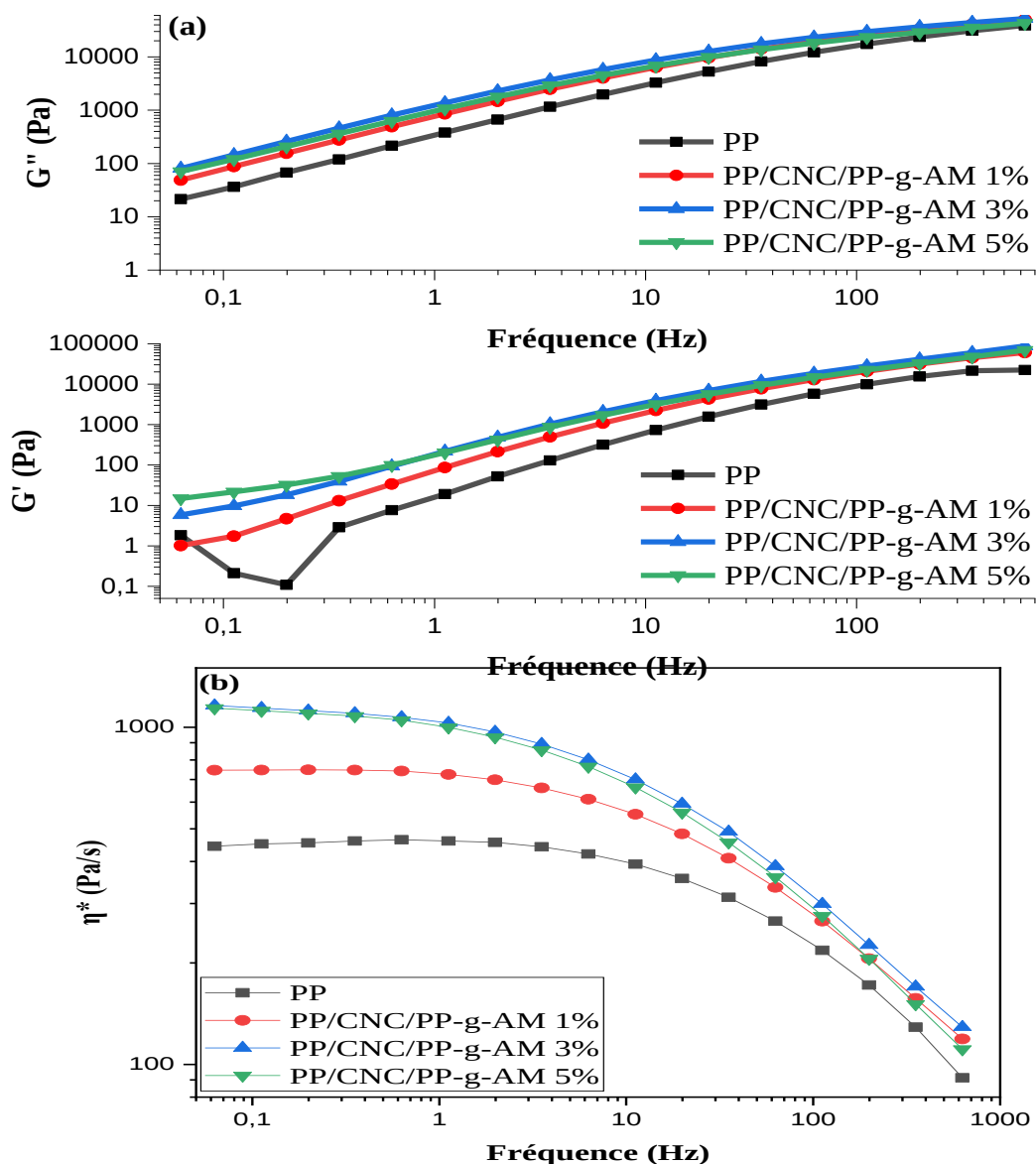


Figure V.10. Variations des modules de conservation et de perte (a) et de la viscosité complexe (b) pour les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM à 1, 3 et 5% de CNC.

Dans notre cas, on observe qu'à une fréquence de 0.1 Hz, les valeurs des modules G' et G'' ont respectivement augmenté de 0.5 et 30 Pa pour la matrice pure à 2 et 45 Pa pour le nanocomposite à 1% de CNC et à 5 et 80 Pa pour celui à 3%. En conséquence, la viscosité complexe a augmenté d'une valeur de 350 Pa.s⁻¹ pour le PP pure, à 750 et 1100 Pa.s⁻¹ pour les deux composites, respectivement. A des fréquences plus élevées, tous les rhéogrammes convergent et s'entremêlent. On remarque qu'à des teneurs plus élevées de CNC (3 et 5%), les valeurs de G' et G'' n'augmentent pas significativement par rapport aux nanocomposites à 1%.

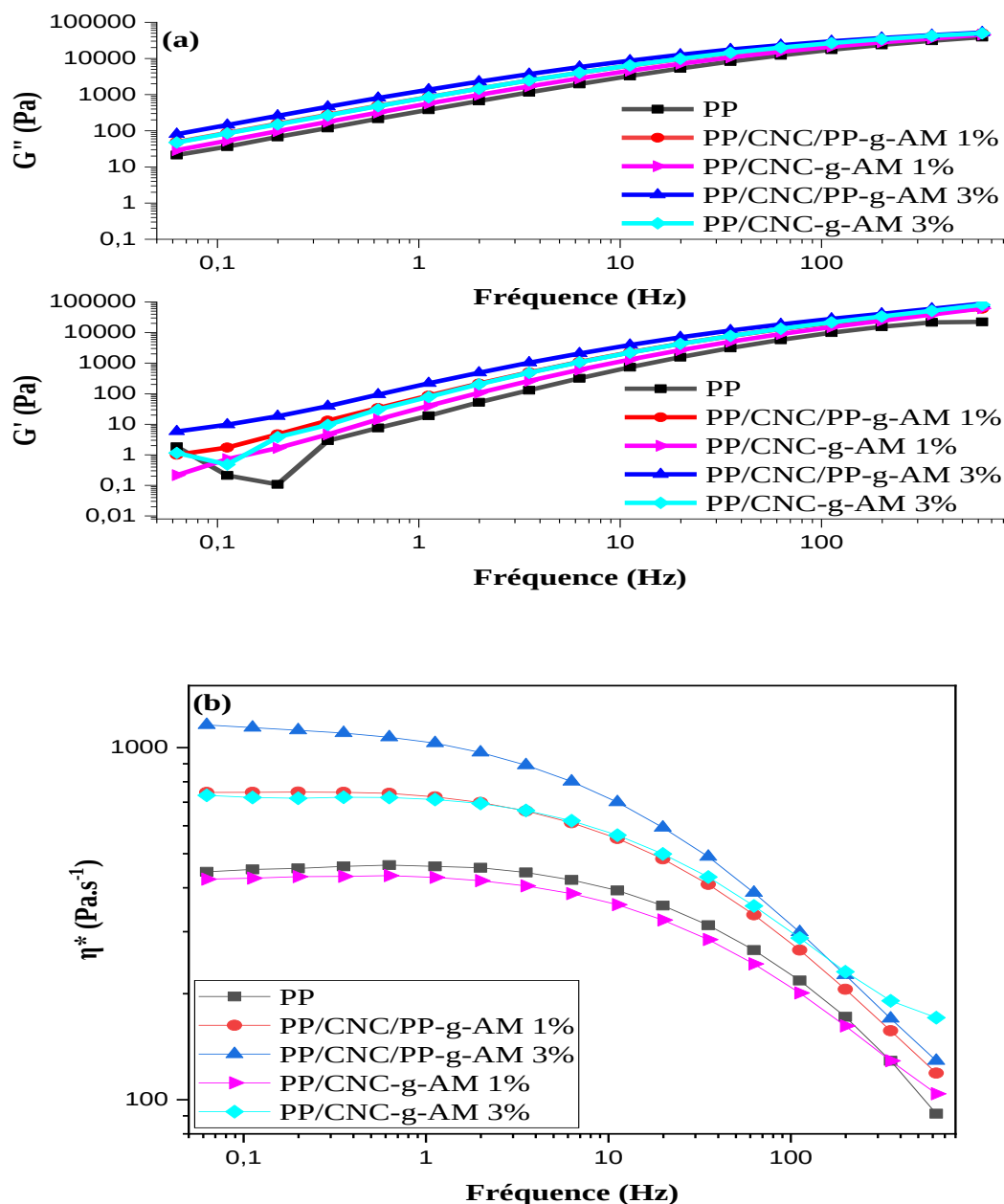


Figure V.11. Variations des modules de conservation et de perte (a) et de la viscosité complexe (b) pour les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM à 1 et 3 % de charge.

Ces résultats reflètent la situation à l'interface PP-g-AM/CNC et supportent fortement l'établissement d'interactions interfaciales entre les deux composants [44]. Zhang *et coll.* [42] ont également observé des résultats similaires après l'ajout de 3% en poids de CNC au poly(butyrat adipate téréphtalate) (PBAT).

L'augmentation de la concentration en CNC de 3 à 5% n'affecte pas la viscosité complexe des nanocomposites, sans doute en raison de la possibilité d'agrégation des CNC. Dans ce

contexte, **Mariano et coll. [45]** ont observé que l'ajout d'une teneur en CNC de 10 à 20% en poids augmente visiblement la viscosité des matériaux.

La comparaison des valeurs de la viscosité complexe obtenues pour les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM montrent que ces derniers révèlent une viscosité plus faible. Ceci s'explique par le fait que les CNC non greffés interagissent avec le PP-g-AM et ne peuvent se disperser dans la phase PP, ils se placent plutôt à l'interface ou dans la phase PP-g-AM. Cependant, les CNC-g-AM se dispersent dans la phase PP atténuant ainsi les interactions interchaines et facilitant l'écoulement. Ainsi, une diminution de la viscosité indique une meilleure dispersion des nanoparticules [46].

V.2.6. Propriétés mécaniques des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM

a. Résistance au choc

L'utilisation des CNC dans différentes matrices polymères pour obtenir des nanocomposites avec des propriétés mécaniques améliorées est important pour une meilleure adaptation de ces matériaux dans différents domaines tels que l'emballage et l'industrie automobile.

On a procédé à un essai de choc de type Izod afin d'évaluer l'influence des deux méthodes d'incorporation des CNC sur la résilience de la matrice PP. Les résultats, dont les valeurs sont la moyenne de quatre mesures par échantillon, sont représentés dans la **figure V.12**.

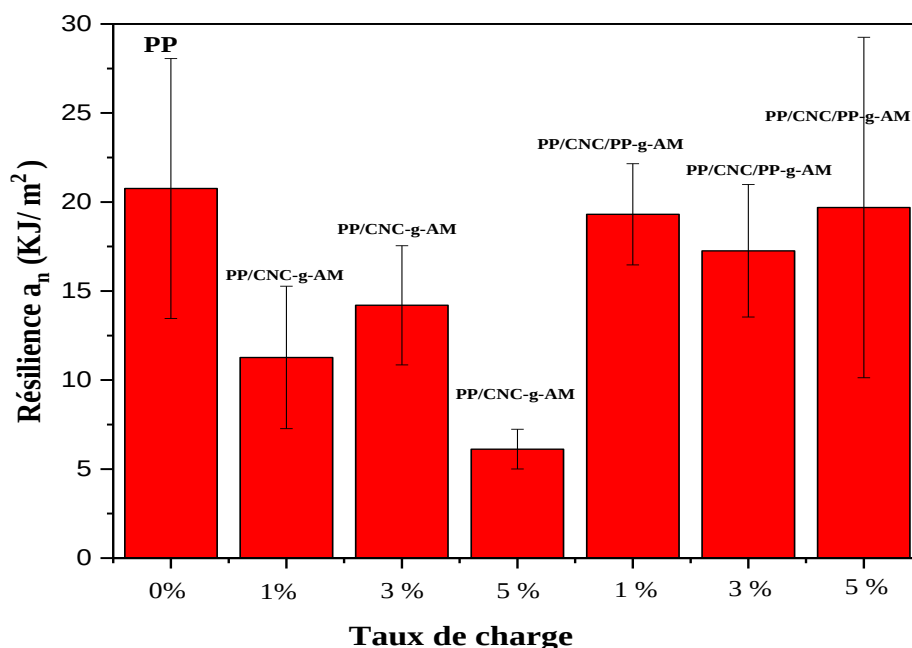


Figure V.12. Résilience des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM.

On remarque que les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM présentent des valeurs de résilience nettement supérieures à celles des nanocomposites PP/CNC-g-AM. En effet, on observe une diminution sensible de la résistance au choc à 11 KJ/m² après ajout de 1% de CNC-g-AM. En augmentant la quantité des CNC-g-AM à 3%, la résilience du matériau augmente jusqu'à 14.2 KJ/m² puis décroît d'une manière drastique pour le nanocomposite à 5% de CNC-g-AM qui affiche une résilience de 6.11 KJ/m². La diminution de la résilience peut être expliquée par le fait que la présence des CNC-g-AM entre les chaînes du polymère diminue sa cohésion en créant des discontinuités qui favorisent la rupture fragile du nanocomposite, étant donné la différence entre la nature hydrophile des CNC et hydrophobe du PP [47]. L'adhésion des CNC-g-AM à la matrice PP semble toujours faible, malgré leur traitement par l'anhydride maléique qui est sensé réduire leur caractère polaire accentué. Ainsi, la diminution de la résilience est le résultat d'un mauvais transfert de contraintes PP/CNC-g-AM. A une teneur plus élevée en CNC-g-AM (5%), la résistance au choc diminue notablement car à l'effet du manque d'adhésion vient s'ajouter un autre effet qui est celui des agglomérations de la charge créant des vides et des défauts au sein de la matrice. Dans ce contexte, il est bien connu que grâce à une distribution optimale, une charge peut jouer le rôle d'un modificateur de choc dans une matrice polymère [48]. Or, des particules agrégées constituent un site de défaut de structure, réduisant la résistance aux chocs des matériaux. Les résultats obtenus reflètent sans doute d'une part, l'état de dispersion de la charge CNC-g-AM au sein du PP et d'autre part, l'adhésion interfaciale [47,49].

D'autre part, les valeurs de résilience supérieures pour les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM résultent d'un meilleur transfert de contrainte entre les trois constituants ; d'une part la réaction des hydroxyles avec les groupes anhydrides maléiques crée un pont entre les CNC et le compatibilisant et d'autre part l'enchevêtrement des chaînes de PP du compatibilisant avec celles de la matrice, assure un meilleur contact entre les deux polymères. En conséquence, l'énergie de la sollicitation est transférée d'une manière efficace à travers tout le matériau. Dans ce sens, **Garcia et coll.** [22] ont reporté que dans un nanocomposite soumis à l'essai de choc, les régions interfaciales sont capables de résister à la propagation des fissures beaucoup plus que la matrice polymère seule et ce via une distribution optimale similaire à celle des modificateurs de choc. L'ampleur de cet effet dépend du type de compatibilisant et de la procédure de transformation.

b. Propriétés en traction

Les variations des propriétés mécaniques en traction, notamment la contrainte et l'allongement à la rupture et le module d'Young, des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM sont étudiées en fonction de la teneur en CNC.

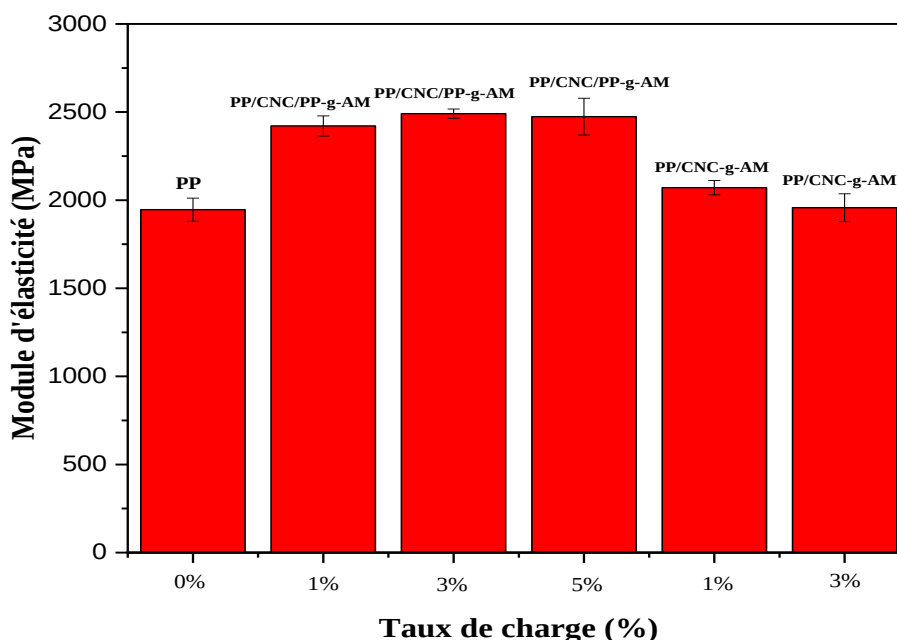


Figure V.13. Evolution du module d'élasticité des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM en fonction de la teneur en CNC.

Les variations des propriétés en traction s'accordent parfaitement avec les résultats de la résistance au choc car les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM exhibent un comportement largement plus ductile que celui des nanocomposites PP/CNC-g-AM.

On observe que le module d'élasticité des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM augmente linéairement avec l'augmentation de la teneur en CNC jusqu'à 3% puis devient constant pour le taux de 5% de CNC. En même temps, la contrainte et l'allongement à la rupture augmentent notablement. Ces résultats mettent en évidence la formation d'une interface rigide entre le PP et le PP-g-AM d'une part, et entre les CNC et le PP-g-AM, d'autre part. Grâce à ces liens entre les différentes phases des nanocomposites, un meilleur transfert de contrainte est assuré ; les CNC sont susceptibles de supporter l'effort auquel est soumis l'échantillon et de le transmettre efficacement via l'interface aux différents points du matériau.

En conséquence, la contrainte et l'allongement à la rupture augmentent pour les taux de 1 et 3%. Le module d'Young s'accroît également avec la rigidification des formulations, mais au

delà de 3% de CNC, le module ne varie plus et la déformation à la rupture diminue car des agrégats de charge commencent à se former. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par **Pinheiro et coll. [46]** qui ont observé que l'allongement à la rupture des composites chargés par des CNC diminue lorsque la teneur en CNC dépasse le seuil de percolation théorique, pour lequel la dispersion est optimale [36]. L'amélioration des propriétés mécaniques uniaxiales de traction est due à la distribution homogène de la CNC dans la matrice polymère [21,50].

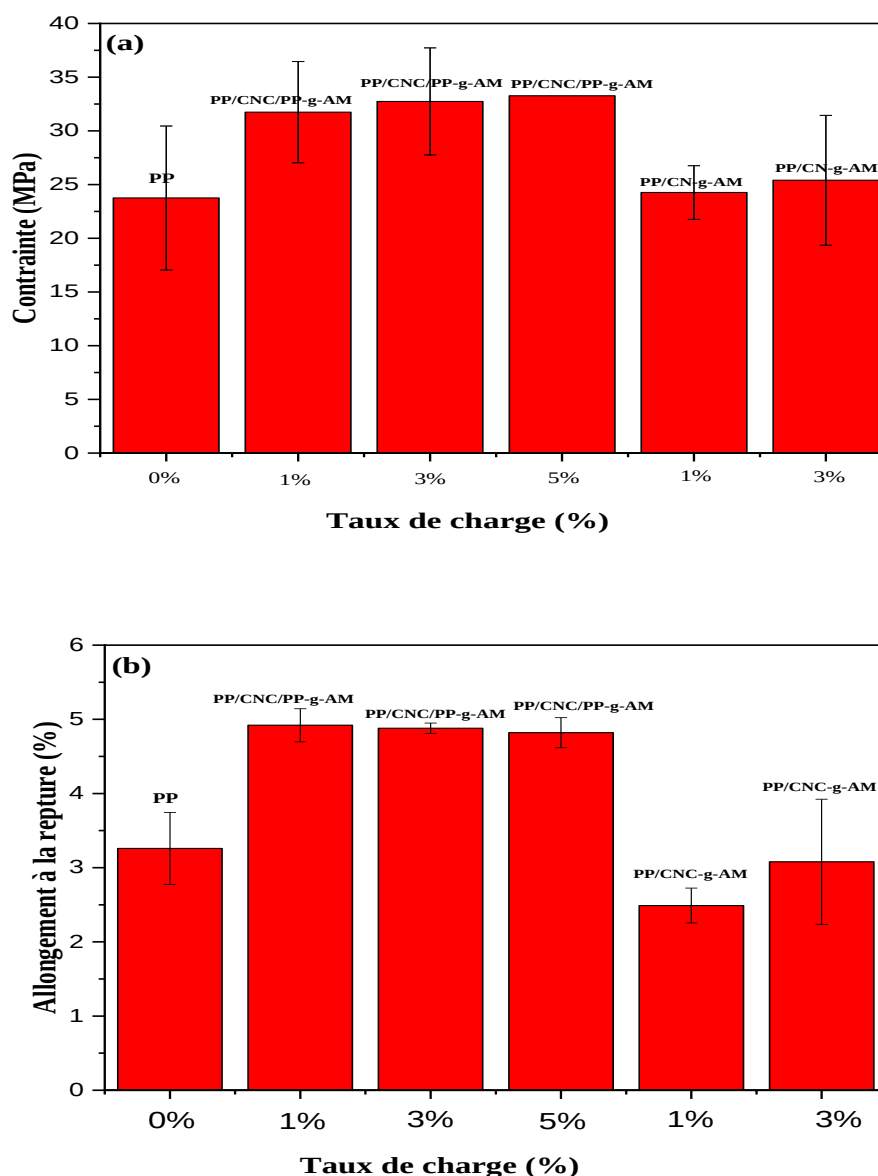


Figure V.14. Evolution de la contrainte (a) et l'allongement (b) à la rupture des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM en fonction de la teneur en CNC.

Par contre pour les nanocomposites PP/CNC-g-AM, il a été noté que l'introduction CNC-g-AM augmente le module d'élasticité et la contrainte à la rupture probablement en raison de la rigidification des formulations due à la nature rigide des CNC. Dans ce contexte, il a été rapporté que dans une matrice polymère, la phase dure qui est le renfort absorbe une partie des contraintes externes en raison de son module d'Young élevé et dissipe la contrainte externe par frottement particule-particule et particule-polymère [19,36,51,52]. Or, la décroissance de l'allongement à la rupture pointe des agglomérations de charge au sein de la matrice à cause des interactions CNC-g-AM/CNC-g-AM plus importantes que PP/CNC-g-AM et une mauvaise adhésion CNC/matrice.

V.2.7. Absorption d'eau des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM

L'effet de la méthode de dispersion des CNC sur le potentiel d'absorption d'eau par les nanocomposites est estimé par la masse d'eau sorbée en fonction du temps (**figure V.15**). L'absorption d'eau est effectuée à température ambiante et à 40°C.

L'incorporation de particules à caractère hydrophile, tels que les CNC, peut favoriser l'absorption d'eau et affecter ainsi les propriétés des nanocomposites [53]. Cependant, la diffusion des molécules d'eau au sein d'une matrice polymère dépend de la présence de volume libre ; les nanoparticules peuvent réduire l'absorption en occupant cet espace libre, mais cela dépend surtout du type et de la concentration en nanoparticules [54]. Aussi, la transmission de la vapeur d'eau se produit préférentiellement à travers les zones amorphes de la cellulose et l'absence de telles zones dans les nanocristaux de cellulose peut réduire la perméabilité à la vapeur d'eau [24].

Le PP est un matériau hydrophobe et donc toute absorption d'eau est causée par la présence des CNC. D'après les figures, on observe que le maximum d'absorption d'eau se produit dès les premières 24 heures puis une évolution moins rapide se produit progressivement jusqu'à 48 heures d'immersion. Les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM présentent une absorption d'eau plus élevée par rapport aux composites PP/CNC-g-AM et ce aux deux températures d'étude. Aussi, l'absorption est d'autant plus importante que la teneur en CNC est élevée.

A 25°C et après 24h d'immersion, les nanocomposites à 1, 3, et 5% de CNC présentent une absorption de 0.48, 0.15 et 0.3%, respectivement. Par contre à 40°C, ils ont un taux d'absorption de 0.35, 0.43 et 1.2%, respectivement. Donc, à des taux de charges élevés, le taux d'absorption augmente avec l'augmentation de la température. Cela s'explique par l'augmentation de la quantité des CNC hydrophiles dans le nanocomposite et la progression par capillarité des molécules d'eau dans la zone interfaciale [27].

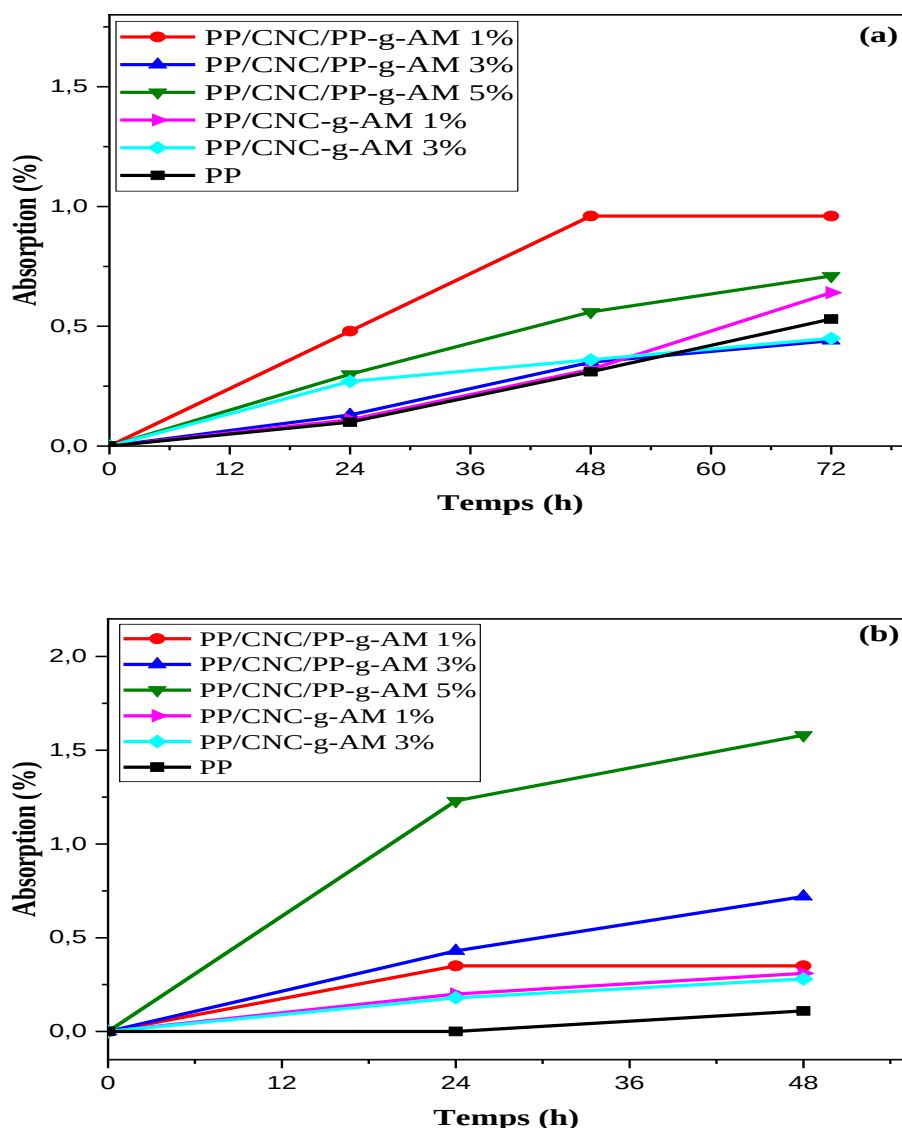


Figure V.15. Absorption d'eau par les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM en fonction de la teneur en CNC : 25 °C (a), 40 °C (b).

Les formulations contenant les CNC-g-AM absorbent moins d'eau et leur teneur ne semble pas trop affecter le taux d'absorption. Ils présentent une absorption d'eau de 0.1 et 0.27% à température ambiante et de 0.2 et 0.18% à 40°C pour les composites chargés respectivement par 1 et 3%. La température dans le domaine étudié (25 et 40°C) du milieu n'influence pas considérablement la quantité d'eau absorbée par les échantillons. Ces résultats prouvent l'atténuation du caractère hydrophile des CNC après substitution de ses groupements OH par des groupes anhydrides. Ces mêmes résultats ont été rapportés pour des composites contenant des CNC et ont été attribués à la faible mobilité des chaînes de la matrice par suite à la

cristallisation induite par les CNC [55]. Dans ce sens, **Martinez-Sanz et coll.** [56] et **Follain et coll.** [57] ont rapporté qu'une très faible amélioration des propriétés de barrière à l'eau en utilisant la CNC greffée en surface. Ils soulignent que la présence d'agrégats des nanocharges à des quantités élevées augmente le volume libre disponible ce qui favorise les zones de sorption et le greffage en surface de CNC diminue ces phénomènes. Cependant, **Espinerizo et coll.** [58] ont déclaré que les caractéristiques des CNC telles que la forme et le rapport d'aspect, le type de modification chimique de la surface de la CNC et la teneur en CNC dans le composite n'ont aucun effet spécifique sur la perméabilité à l'oxygène.

Un palier d'équilibre est observé après 48 et 24 heures d'immersion à 25 et 40°C respectivement, pour le nanocomposite à 1% de CNC non greffés. Un tel résultat a déjà été rapporté par **Fortunati et coll.** [10] qui a noté une augmentation rapide de l'absorption d'eau suivie d'une saturation au bout de 24h pour les différents types de composites à CNC.

V.2.8. Biodégradation par simulation d'enfouissement dans le sol des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM

La mesure de la perte de masse par les matériaux durant l'enfouissement au sol indique le comportement d'un matériau dans le milieu de dégradation. La simulation d'enfouissement dans le sol débute essentiellement par un processus d'hydrolyse induite par le contact du matériau avec l'eau [59].

Les pertes de masses des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM en fonction de la teneur en CNC et du temps sont représentées sur la **figure V.16**.

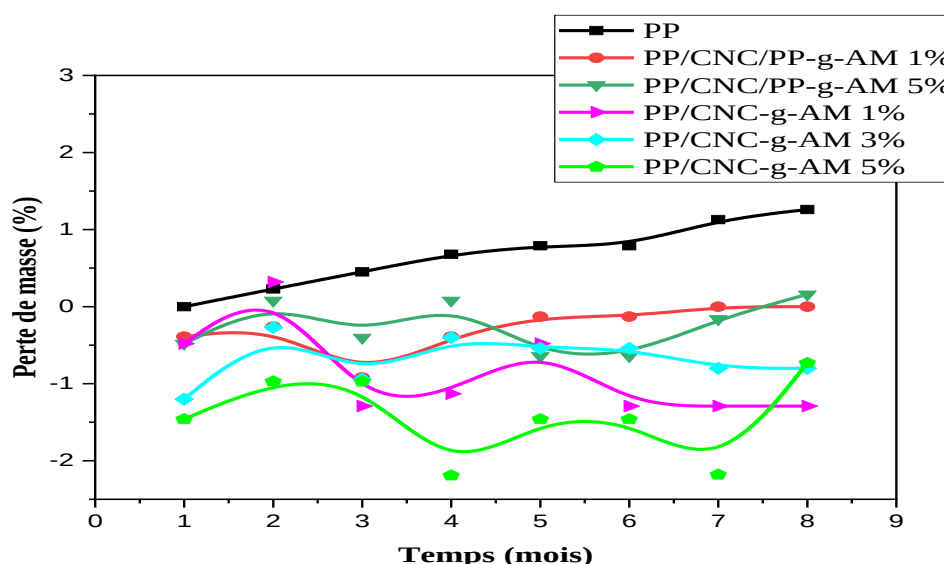


Figure V.16. Evolution de la perte de masse des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM en fonction de la teneur en CNC et du temps d'enfouissement.

La biodégradation est une exigence importante pour l'industrie du plastique, en raison de la grande utilisation de ce matériau et cela pour des questions environnementales. Pour cela, la préparation de matériaux polymères avec des propriétés de biodégradation améliorées est une excellente alternative [36]. L'observation visuelle de tous les matériaux après 8 mois ne montre aucune désintégration et aucune fissuration n'est observée à la surface des différents matériaux.

Les données de perte de masse indiquent que la présence des CNC n'a pas amélioré le processus global de dégradation de nos matériaux composites au bout de 8 mois d'une simulation d'enfouissement dans le sol. On observe une certaine stabilité dans la masse de tous les composites, et au contraire, on remarque une prise de poids. Cela peut être expliqué par l'absorption d'eau du milieu par le matériau. Il a été démontré que l'ajout des CNC augmente l'hydrophilie du polymère et améliore par conséquent la biodégradabilité de la matrice par scission des chaînes via le processus d'hydrolyse. De plus, la consommation des CNC par les micro-organismes conduit à une matrice polymère plus poreuse, ce qui augmente sa surface de contact avec le milieu de dégradation et favorise le taux de biodésintégration du matériau [36]. Dans une étude sur les mélanges PLA/PVAc/CNC, les mélanges contenant le copolymère PVAc-g-AM ont montré que la présence de groupes époxy dans le AM, qui peuvent réagir avec les groupes carboxyles et hydroxyles du polyester, accélèrent le taux de biodégradation en raison de la possible formation de radicaux [26].

Par ailleurs, **Pinheiro et coll.** [46] ont rapportés des résultats complètement contraires avec les nanocomposites à base de polybutyrate adipate téréphtalate (PBAT) et de CNC non modifiés et modifiés enfouies dans le sol. Les auteurs ont observé que l'incorporation des CNC non modifiés a entraîné une plus grande perte de poids probablement en raison de la nature hydrophile des nanocristaux qui ont accéléré l'hydrolyse du PBAT. De même, l'étude menée sur les mélanges de poly(hydroxy butyrate) (PHB)/ poly(caprolactone) (PCL) (75/25) dans un composte à 50°C pour un temps d'enfouissement de 70 jours a montré que l'incorporation des CNC a eu un effet positif sur l'amélioration de la désintégration du polymère jusqu'à 90%. Aussi, une augmentation de la vitesse de dégradation a été observée avec l'augmentation de la quantité de CNC contenus dans le mélange. La désintégration est due en plus de l'effet de l'hydrophilie des CNC, à la réduction de la cristallinité de la matrice induite par les CNC [22].

V.3. Conclusion

Dans cette partie de la présente thèse, des nanocristaux de cellulose CNC issus des fibres d'El Diss (CNC_D) ont été incorporés dans deux matrices plastiques différentes (le poly alcool vinylique-co-éthylène (EVOH) et le polypropylène PP).

- ✓ Le traitement au borax, utilisé pour améliorer la dispersion des CNC_D dans la matrice EVOH a induit des variations importantes.
- ✓ La diminution de l'intensité d'absorption de la bande IRTF attribuée aux groupements hydroxyles a indiqué leur implication dans des liaisons hydrogènes entre l'EVOH et la surface des CNC.
- ✓ La structure hautement cristalline des CNC a provoqué une légère diminution de l'aptitude à l'absorption d'eau des nanocomposites qui a augmenté en présence de borax en raison de la formation d'ions tétrahydroborate qui introduisent plus de groupes hydroxyles dans le nanocomposite.
- ✓ Avec l'augmentation du temps d'immersion dans l'eau, il a été conclu que la dissolution de la phase PVA est inhibée en raison des interactions couplant la matrice aux nanoparticules CNC_D et la réticulation de l'EVOH.

L'effet de la modification des CNC par greffage à l'anhydride maléique et de la méthode de transformation par masterbatch suivie sur les nanocomposites PP/CNC a été étudié et on peut conclure comme suit :

- ✓ La morphologie des surfaces fracturées étudiées par MEB a montré, qu'en fonction de la teneur en CNC et de la méthode de préparation des nanocomposites, des changements dans le mode de rupture du PP sont observées révélant ainsi des états de dispersion différents des CNC au sein de la matrice.
- ✓ La faible variation du taux de cristallinité du PP laisse penser que probablement les CNC se localisent préférentiellement dans la phase PP-g-AM ou à l'interface entre le PP-g-AM et le PP. Aussi, malgré le greffage de l'anhydride maléique à la surface des CNC, leur caractère hydrophile reste encore prononcé et ne permet leur dispersion adéquate dans la matrice PP hydrophobe.
- ✓ L'analyse des propriétés thermiques des nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM et PP/CNC-g-AM par ATG a indiqué une augmentation de la température de début de décomposition des nanocomposites.
- ✓ Les nanocomposites PP/CNC/PP-g-AM ont montré des propriétés mécaniques nettement supérieures à celles des nanocomposites PP/CNC-g-AM probablement en

raison de la présence du PP-g-AM qui sert de lien entre la matrice PP et les CNC non modifiés. Ces mêmes interactions ont été responsables de l'augmentation de la viscosité complexe de ces nanocomposites relativement aux formulations chargées par les CNC-g-AM.

- ✓ La présence des CNC a procuré aux nanocomposites un caractère hydrophile. Mais la substitution des hydroxyles par des groupes anhydrides maléiques a permis de réduire l'aptitude des nanocomposites PP/CNC-g-AM à l'absorption d'eau.
- ✓ Au bout de 8 mois d'enfouissement au sol, le taux de désintégration des nanocomposites est resté négligeable et ce malgré leur caractère hydrophile favorisant la diffusion de l'eau vers l'intérieur des nanocomposites.

D'après l'ensemble des résultats obtenus, la méthode de dispersion des CNC par la méthode de masterbach a permis de donner des nanocomposites avec les meilleures propriétés mécaniques.

Références

- [1] T. Wang, « Cellulose nanowhiskers and nanofibers from biomass for composite application », *Thèse de doctorat*, Université de Michigan, Etats unis d'Amérique, 166 P, **2011**.
- [2] A. Dufresne, « Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites », *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 29, pp 1-8, **2017**.
- [3] B.L. Peng, N. Dhar, H. L. Liu, et K. Tam, « Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives : a nanotechnology perspective », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 89, No. 5, pp 1191-1206, **2011**.
- [4] V. Favier, H. Chanzy et J.Y. Cavaille, « Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers », *Macromolecules*, Vol. 28, No. 18, pp 6365-6367, **1995**.
- [5] Sh. Geng, Md.M. Haque et K. Oksman, « Crosslinked poly(vinyl acetate) (PVAc) reinforced with cellulose nanocrystals (CNC): structure and mechanical properties », *Composites Science and Technology*, Vol. 126, pp 35-42, **2016**.
- [6] S.M.A.S. Azizi, F. Alloin, J.Y. Sanchez, N. El Kissi et A. Dufresne, « Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension », *Macromolecules*, Vol. 37, No. 4, pp 1386-1393, **2004**.
- [7] M. Martinez-Sanz, R.T. Olsson, A. Lopez-Rubio et J.M. Lagaron, « Development of electrospun EVOH fibres reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers. Part I: characterization and method optimization », *Cellulose*, Vol. 18, No. 2, pp 335-347, **2010**.
- [8] S.N. Kale, J. Mona, S. Dhobale, T. Thite et S.L. Laware, « Intramolecular and intermolecular crosslinked poly(vinyl alcohol)-borate complexes for the sustained release of fertilizers and enzymes », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.121, No. 4, pp 2450–2457, **2011**.
- [9] S. Spoljaric, A. Salminen, N.D. Luong et J. Seppälä, « Stable, self-healing hydrogels from nanofibrillated cellulose, poly(vinyl alcohol) and borax via reversible crosslinking », *European Polymer Journal*, Vol. 56, pp 105–117, **2014**.
- [10] E. Fortunati, F. Luzi, D. Puglia, A. Terenzi, M. Vercellino, L. Visai et J.M. Kenny, « Ternary PVA nanocomposites containing cellulose nanocrystals from different sources and silver particles: part II », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 97, No. 2, pp 837-848, **2013**.
- [11] A. Nigrawal, S.Ch. Prajapati et N. Chand, « Mechanical and thermal properties of nano-cellulose obtained from sisal fiber reinforced polyvinyl alcohol (PVA) bio-composites », *International Journal of Science Reserchand Reviews*, Vol. 1, pp 40-50, **2012**.

- [12] E. Fortunati, S. Rinaldi, M. Peltzer, N. Bloise, L. Visai, I. Armentano et J.M. Kenny, « Nano-biocomposite films with modified cellulose nanocrystals and synthesized silver nanoparticles », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 101, pp 1122-1133, **2014**.
- [13] K.Kh. Mokwena et J. Tang, « Ethylene vinyl alcohol: a review of barrier properties for packaging shelf stable foods », *Critical Reviewin Food Science and Nutrition*, Vol. 52, No. 2, pp 640-650, **2012**.
- [14] N.L. Garcia de Rodriguez, W. Thielemans et A. Dufresne, « Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites », *Cellulose*, Vol. 13, No. 3, pp 261-270, **2006**.
- [15] E. Fortunati, D. Puglia, F. Luzi, C. Santulli, J.M. Kenny et L. Torre, « Binary PVA bio-nanocomposites containing cellulose nanocrystals extracted from different natural sources: part I », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 97, No. 2, pp 825-836, **2013**.
- [16] H.A. Silvério, W.P.F. Neto et D. Pasquini, « Effect of incorporating cellulose nanocrystals from corncob on the tensile, thermal and barrier properties of poly(vinyl alcohol) nanocomposites », *Journal of Nanomaterials*, pp 1-9, **2013**.
- [17] A. Saxena, « Nanocomposites based on nanocellulose whiskers », *Thèse de doctorat*, Institut de Technologie, Georgie, Atlanta, Etats Unis d'Amérique, 151 P, **2013**.
- [18] A.A. Ouna et J. Rhim, « Effect of post-treatments and concentration of cotton linter cellulose nanocrystals on the properties of agar-based Nanocomposite Films », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 134, pp 20-29, **2015**.
- [19] E. Espino-Pérez, J. Bras, V. Ducruet, A. Guinault, A. Dufresne et S. Domének, « Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites », *European Polymer Journal*, Vol. 135, No. 10, pp 255-266, **2013**.
- [20] N. Girouard, G.T. Schueneman, M.L. Shofner et J.C. Meredith, « Exploiting colloidal interfaces to increase dispersion, performance, and pot-life in cellulose nanocrystal/waterborne epoxy composites », *Polymers*, Vol. 68, pp 111-121, **2015**.
- [21] Z. Kassab, F. Aziz, H. Hannache, H.B. Youcef et M. El Achaby, « Improved mechanical properties of k-carrageenan-based nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals », *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 123, pp 1248-1256, **2018**.
- [22] D. Garcia-Garcia, J. Lopez-Martinez, R. Balart, E. Strömberg et R. Moriana, « Reinforcing capability of cellulose nanocrystals obtained from pine cones in a biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ϵ -caprolactone) (PHB/PCL) thermoplastic blend », *European Polymer Journal*, Vol. 104, pp 10-18, **2018**.

- [23] J.M. Buffa, G. Mondragon, M.A. Corcuera, A. Eceiza, V. Mucci et M.I. Aranguren, « Physical and mechanical properties of a vegetable oil based nanocomposite », *European Polymer Journal*, Vol. 98, pp 116–124, **2018**.
- [24] J. George et Siddaramaiah, « High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 87, No. 3, pp 2031–2037, **2012**.
- [25] S. An, et X. Ma, « Properties and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/wood fiber biodegradable composites modified with maleic anhydride », *Industrial Crops and Products*, Vol. 109, pp 882–888, **2017**.
- [26] M.M.-U. Haque, D. Puglia, E. Fortunati et M. Pracella, « Effect of reactive functionalization on properties and degradability of poly(lactic acid)/poly(vinyl acetate) nanocomposites with cellulose nanocrystals », *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 110, pp 1–9, **2017**.
- [27] K. Benhamou, H. Kaddami, A. Magnin, A. Dufresne et A. Ahmad, « Bio-based polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: A comprehensive investigation on the effect of interface », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 122, pp 202–211, **2015**.
- [28] B.M. Trinh et T. Mekonnen, « Hydrophobic esterification of cellulose nanocrystals for epoxy reinforcement » *Polymers*, Vol 155, pp 64-74, **2018**.
- [29] E. Abraham, D. Kam, Y. Nevo, R. Slattegard, A. Rivkin, S. Lapidot et O. Shoseyov, « Highly modified cellulose nanocrystals and formation of epoxy-nanocrystalline cellulose (CNC) nanocomposites », *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 8, No. 41, pp 28086–28095, **2016**.
- [30] E. Fortunati, M. Gigli, F. Luzi, F. Dominici, N. Lotti, M. Gazzano et L. Torre, « Processing and characterization of nanocomposite based on poly(butylene/triethylene succinate) copolymers and cellulose nanocrystals », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 165, pp 51–60, **2017**.
- [31] E. Luiz de Paula, V. Mano et F.V. Pereira, « Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly(d,l-lactide) », *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 96, No. 9, pp 1631–1638, **2011**.
- [32] E. Fortunati, P. Benincasa, G.M. Balestra, F. Luzi, A. Mazzaglia, D. Del Buono et L. Torre, « Revalorization of barley straw and husk as precursors for cellulose nanocrystals extraction and their effect on PVA_CH nanocomposites », *Industrial Crops and Products*, Vol. 92, pp 201–217, **2016**.

- [33] H.-Y. Mi, X. Jing, J. Peng, M.R. Salick, X.-F. Peng et L.-S. Turng, « Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)/cellulose nano-crystal (CNC) nanocomposites and foams », *Cellulose*, Vol. 21, No. 4, pp 2727–2741, **2014**.
- [34] C.L. Morelli, N. Belgacem, R.E.S. Bretas et J. Bras, « Melt extruded nanocomposites of polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) with phenylbutyl isocyanate modified cellulose nanocrystals », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 133, pp 1–9, **2016**.
- [35] H. Yu, Z. Qinet Z. Zhou, « Cellulose nanocrystals as green fillers to improve crystallization and hydrophilic property of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) », *Progressin Natural Science: Materials International*, Vol. 21, pp 478–484, **2011**.
- [36] F.V. Ferreira, A. Dufresne, I.F. Pinheiro, D.H.S. Souza, R.F. Gouveia, L.H.I. Mei et L.M.F. Lona, « How do cellulose nanocrystals affect the overall properties of biodegradable polymer nanocomposites : A comprehensive review », *European Polymer Journal*, Vol 108, pp 274-285, **2018**.
- [37] J. Chen, D. Wu, K.C. Tam, K. Pan et Z. Zheng, « Effect of surface modification of cellulose nanocrystal on nonisothermal crystallization of poly(β -hydroxybutyrate) composites », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 157, pp 1821–1829, **2017**.
- [38] Q. Lv, C. Xu, D. Wu, Z. Wang, R. Lan et L. Wu, « The role of nanocrystalline cellulose during crystallization of poly(ϵ -caprolactone) composites: Nucleation agent or not? », *Composites Part A : Applied Science Manufacturing*, Vol. 92, pp 17–26, **2017**.
- [39] A. Pei, Q. Zhou et L.A. Berglund, « Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(l-lactide) (PLLA) - Crystallization and mechanical property effects », *Composite Science and Technology*, Vol. 70, pp 815–821, **2010**.
- [40] S. Chaoui, Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale, *Thèse de doctorat*, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, Algérie, 127 P, **2018**.
- [41] M. Mariano, N. El Kissi et A. Dufresne, « Structural reorganization of CNC in injection-molded CNC/PBAT materials under thermal annealing », *Langmuir*, Vol. 32, pp 10093–10103, **2016**.
- [42] X. Zhang, P. Ma et Y. Zhang, « Structure and properties of surface-acetylated cellulose nanocrystal/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites », *Polymer Bulletin*, Vol. 73, pp 2073–2085, **2016**.

- [43] A. Durmus, A. Kasgoz et C.W. Macosko, « Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology », *Polymer (Guildf)*, Vol. 48, pp 4492–4502, **2007**.
- [44] F. Zoukrami, N. Haddaoui, M. Sclavons, J. Devaux et C. Vanzeveren, « Rheological properties and thermal stability of compatibilized polypropylene/untreated silica composites prepared by water injection extrusion process », *Polymer Bulletin*, Vol. 75, pp 5551–5566, **2018**.
- [45] M. Mariano, N. El Kissi et A. Dufresne, « Cellulose nanomaterials: size and surface influence on the thermal and rheological behavior », *Polímeros*, Vol. 28, No.2, pp 93-102, **2018**.
- [46] I.F. Pinheiro, F.V. Ferreira, D.H.S. Souza, R. F. Gouveia, L. M. F. Lona, A. R. Morales et L. H. I. Mei, « Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals », *European Polymer Journal*, Vol. 97, pp 356–365, **2017**.
- [47] K. Borchani, « Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa », *Thèse de doctorat*, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Tunisie, 130 P, **2018**.
- [48] M.A. Gunning, L.M. Geever, J.A. Killion, J.G. Lyons et C.L. Higginbotham, « Mechanical and biodegradation performance of short natural fibre polyhydroxybutyrate composites », *Polymer Testing*, Vol. 32, pp 1603–1611, **2013**.
- [49] S. Boufassa, « Nanocomposites à base de système polymères / Renfort de structure lamellaire : Conséquences des interactions sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des matériaux », *Thèse de doctorat*, université Ferhat Abbas Sétif 1, Setif, Algérie, 173 P, **2015**.
- [50] M. El Achaby, Z. Kassab, A. Barakat et A. Aboulkas, « Alfa fibers as viable sustainable source for cellulose nanocrystals extraction : Application for improving the tensile properties of biopolymer nanocomposite films », *Industrial Crops and Products*, Vol. 112, pp 499–510, **2018**.
- [51] G. Siqueira, J. Bras, N. Follain, S. Belbekhouche, S. Marais et A. Dufresne, « Thermal and mechanical properties of bio-nanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica* cellulose nanocrystals », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 91, No.2, pp 711–717, **2013**.
- [52] C.L. Morelli, M.N. Belgacem, M.C. Branciforti, R. E. S. Bretas, A. Crisci et J. Bras, « Supramolecular aromatic interactions to enhance biodegradable film properties through

incorporation of functionalized cellulose nanocrystals », *Composites Part A : Applied Science Manufacturing*, Vol. 83, pp 80–88, **2016**.

[53] T. Mekonnen, P. Mussone, K. Alemaskin, L. Sopkow, J. Wolodko, P. Choi, et D. Bressler, « Biocomposites from hydrolyzed waste proteinaceous biomass: mechanical, thermal and moisture absorption performances », *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, pp 13186–13196, **2013**.

[54] O. Becker, R.J. Varley et G.P. Simon, « Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites », *European Polymer Journal*, Vol. 40, pp 187–195, **2004**.

[55] A. Dufresne et J. Castaño, « Polysaccharide nanomaterial reinforced starch nanocomposites : A review », *Starch - Stärke*, Vol. 69, No. (1-2), pp 1-19, **2016**.

[56] M. Martinez-Sanz, A. Lopez-Rubio et J. M. Lagaron, « Nanocomposites of ethylene vinyl alcohol copolymer with thermally resistant cellulose nanowhiskers by melt compounding (II): water barrier and mechanical properties », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 128, No. 3, pp 2197–2207, **2013**.

[57] N. Follain, S. Belbekhouche, J. Bras, G. Siqueira, S. Marais, et A. Dufresne, « Water transport properties of bio-nanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica* cellulose nanocrystals », *Journal of Membrane Science*, Vol. 427, pp 218–229, **2013**.

[58] E. Espino-Pérez, J. Bras, G. Almeida, C. Plessis, N. Belgacem, P. Perré et S. Domenek, « Designed cellulose nanocrystal surface properties for improving barrier properties in polylactide nanocomposites », *Carbohydrate Polymers*, Vol. 183, pp 267–277, **2018**.

[59] S. Ikhlef, « Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale farine de Genêt d'Espagne/matrice thermoplastique », *Thèse de doctorat*, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, Algérie, 156 P, **2019**.

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

**« Le pessimiste se plaint du vent ; l'optimiste espère qu'il va
changer ; le réaliste ajuste ses voiles »
William Arthur WARD**

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude est une contribution visant à promouvoir des fibres végétales locales comme sources de charges en fibres et nanocristaux de cellulose pour l'élaboration de nouveaux matériaux biocomposites. Nous avons retenus deux types de plantes parmi tant d'autres plantes qui jaugent nos forêts et nos montagnes et qui recèlent de propriétés. Il s'agit d'El Diss et El Retma, connues pour leurs abondances dans nos montagnes (surtout à l'Est algérien) et pour leurs propriétés mécaniques connues depuis fort longtemps.

Dans une première étape, nous avons étudié l'influence des procédés d'extraction et des traitements chimiques appliqués sur les qualités structurales et morphologiques des fibres cellulosiques extraites à partir de ces plantes. Un intérêt particulier a été accordé à l'impact des nouvelles caractéristiques des fibres cellulosiques obtenues sur l'adhérence matrice/charge dans les composites EVOH/CF_D et EVOH/CF_R à un taux de charge de 5 et 10% et préparés par extrusion.

Au terme de cette étude, il a été conclu que :

- ✓ Le type de plante dont dérivent les fibres cellulosiques influe fortement sur le taux d'extraction des composants extracellulosiques,
- ✓ Relativement à El Retma, la plante d'El Diss est plus susceptible à une extraction totale procurant ainsi des fibres ayant une teneur plus élevée en cellulose, un taux plus important de groupements OH pouvant être accessibles par la matrice et une meilleure stabilité thermique,
- ✓ Les meilleures propriétés des composites EVOH/CF d'El Diss résultent d'une adhérence optimale assurée par un réseau à ponts hydrogène plus dense entre les fibres et la matrice.

La seconde partie du travail a été consacrée à l'extraction de nanocristaux de cellulose à partir des fibres d'El Diss et d'El Retma, en suivant deux procédés d'extraction différents ainsi que la modification par acétylation des CNC extraits du coton industriel.

De cette étude, il a été retenu que :

- ✓ En plus de l'influence du type de fibres initiales, les propriétés ultimes des CNC sont aussi étroitement liées aux paramètres d'extraction utilisés.
- ✓ Les CNC issus des fibres d'El Diss présentent des tailles plus petites, une distribution de tailles plus étroite et un taux d'estérification plus élevé.

- ✓ Les processus d'acétylation des CNC extraits du coton et d'estérification des CNC issus des fibres d'El Diss augmentent notablement leur stabilité thermique.

Les CNC issus des fibres d'El Diss ont été retenus pour être utilisés dans la suite du travail comme charge dans deux matrices thermoplastiques différentes et l'élaboration de matériaux nanocomposites EVOH/CNC et PP/CNC, à 1,3 et 5% de CNC. Afin d'améliorer la dispersion des CNC dans la matrice EVOH, nous avons utilisé un agent de réticulation qui est le borax, alors que dans les nanocomposites PP/CNC, on a opté pour la technique de mélange par masterbatch et compatibilisé par le PP-g-AM greffé aux CNC ou directement incorporé dans le composite à l'état fondue.

A partir de cette étude, on a constaté que :

- ✓ L'utilisation d'agents de réticulation et de compatibilisation est susceptible d'améliorer la dispersion des CNC et d'impartir aux nanocomposites élaborés de bonnes propriétés.
- ✓ La méthode de préparation par masterbatch qui implique un mélange par solution comme première étape a induit une meilleure dispersion des CNC dans la matrice PP et permis d'aboutir à des nanocomposites avec des propriétés plus que prometteuses.

L'objectif de notre travail est atteint par la mise en valeur de plantes sauvages, délaissées et inexploitées, comme sources potentielles de fibres et de nanocristaux de cellulose. Ceci pourrait également offrir une grande perspective quant à l'exploitation des plantes annuelles comme une source presque inépuisable de renfort pour matériaux composites. Ces matériaux naturels peuvent contribuer à l'économie nationale, sachant que dans d'autres pays, l'industrie d'extraction, de production et de commercialisation de ces produits se fait à partir du bois (cas du Canada, Brésil et autres pays...).

Perspectives :

- Une étude de la composition chimique des fibres d'El Diss et d'El Retma pourrait être menée pour une meilleure valorisation et connaissances de ces fibres.
- D'autres traitements des fibres pour une meilleure adhérence et dispersion avec un compatibilisant en complément peuvent être étudiés.
- Une analyse par AFM est plus adaptée pour évaluer les tailles des CNC.
- La modification des CNC est un axe de recherche et un domaine d'application prometteur dans les fluides de forages du pétrole.
- Des taux plus élevés en CNC peuvent être soumis à des investigations. Aussi, l'utilisation de matrice biosourcée est suggérée pour l'obtention de matériaux complètement biodégradables.

Résumé

Ce travail de thèse consiste en la valorisation et l'exploitation des fibres cellulosiques (CF) et de nanocristaux de cellulose (CNC) extraits à partir de plantes sauvages des montagnes de l'est Algérien (El Diss et El Retma). Les CF et CNC extraits sont analysés, caractérisés puis utilisés comme renforts dans des matrices polymériques, le copolymère éthylène alcool vinylique (EVOH) et le polypropylène (PP).

Les effets de deux agents de compatibilisation, qui sont le borax et le PP-g-AM et de la méthode d'incorporation des CNC dans les matrices ont été étudiés. Les matériaux obtenus ont subi des caractérisations structurales, morphologiques, thermiques, mécaniques et rhéologiques. Le caractère hydrophile des biocomposites ainsi que leur aptitude à la biodégradation ont aussi été évalués par les essais d'absorption d'eau et l'enfouissement au sol. Une meilleure dispersion des CNC préparés par masterbatch suivie d'une transformation en fusion et en présence des agents de compatibilisation est observée.

Les fibres de cellulose extraites d'El Diss et El Retma ont été utilisées comme charge pour l'élaboration des biocomposites fibres de cellulose/EVOH. Les différentes caractérisations effectuées sur ces matériaux ont mis en évidence l'effet des traitements sur l'adhérence matrice/charge.

Mots clés : *Nanocristaux de cellulose, Fibres naturelles, Biocomposites, Compatibilisation*

Abstract

This thesis work consists on the valorization and exploitation of cellulose fibers (CF) and cellulose nanocrystals (CNC) extracted from wild plants from the mountains of eastern Algeria (El Diss and El Retma). The extracted CFs and CNCs are analyzed, characterized and then used as reinforcements in polymeric matrices, Ethylene Vinyl alcohol Copolymer (EVOH) and polypropylene (PP).

The effects of two compatibilizers (borax and PP-g-MA) and the method of incorporation of CNCs into matrices were investigated. The obtained materials have been subjected to structural, morphological, thermal, mechanical and rheological characterizations. The biocomposites hydrophilic character and their aptitude to biodegradation have been evaluated using water absorption and soil burial tests. A better dispersion of the CNCs prepared by masterbatch followed by a transformation in fusion and in the presence of compatibilizers is observed.

Cellulose fibers extracted from El Diss and El Retma were used as filler in the development of cellulose fiber/EVOH biocomposites. The various characterizations carried out on these materials have demonstrated the effect of the treatments on the matrix/filler adhesion.

Key words : *Cellulose nanocrystals, Natural fibers, Biocomposites, compatibilization*

ملخص

يتكون هذا البحث في تثمين واستغلال ألياف السليلوز (FC) وبلورات السليلوز النانوية (CNC) المستخرجة من النباتات البرية من جبال شرق الجزائر (الديسو الرتما). يتم تحليل FCs و CNC المستخرجة ، وتمييزها ثم استخدامها كتعزيزات في المصفوفات البوليمرية (بوليمر كحول إيثيلين فينيل كوبوليمر "EVOH" وبولي بروبيلين "PP").

تم دراسة تأثير اثنين من أجهزة التوافقية (pp-g-ma و borax) وطريقة دمج CNC في المصفوفات. لقد خضعت المواد التي تم الحصول عليها إلى خصائص هيكلية وصرفية وحرارية وميكانيكية وامتصاص الماء وكذلك الدفن في الأرض. لوحظ تشتت أفضل لأجهزة CNC المحضرة بواسطة Masterbatch متبوعًا بتحول في الانصهار وفي وجود أجهزة التوافق.

تم استخدام ألياف السليلوز المستخرجة من El Diss و El Retma كمادة في تطوير المركبات الحيوية ألياف السليلوز / EVOH. أظهرت التوصيفات المختلفة التي أجريت على هذه المواد تأثير المعالجات على التصاق القالب / الحشو.

كلمات مفتاحية : *بلورات السليلوز النانوية، ألياف طبيعية، المركبات ، التوافق*