UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

# MODIFICATION DE NANOFIBRILLES DE CELLULOSE PAR GREFFAGE SOUS ULTRASONS POUR UNE APPLICATION DANS LES VITRAGES DE SÉCURITÉ

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA

MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
VALÉRIE BLANCHETTE

MAI 2026

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**MAÎTRISE EN SCIENCE DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX**

**Ce mémoire a été dirigé par :**

Éric Loranger, Ph.D., ing. Directeur de recherche

Frank Crispino, Ph.D.,M.Phil Co-directeur de recherche

**Jury d'évaluation du mémoire :**

Éric Loranger, Ph.D., ing. Directeur de recherche

Cyril Muehlethaler, Ph.D., Évaluateur interne

David Myja, Ph.D., Évaluateur externe

# Avant-propos

Depuis quelques années, l'intérêt pour les matériaux biosourcés et biodégradables a augmenté de façon significative. De fait, grâce à ses propriétés prometteuses, la nanocellulose suscite un intérêt croissant dans des domaines variés tels que la construction, l'alimentaire, la pharmaceutique, le transport, l'électronique et même la sécurité. En effet, dans ce dernier domaine, les vitrages constituent un enjeu majeur. Malgré les normes architecturales de plus en plus strictes, les portes et fenêtres demeurent une faiblesse au niveau de la sécurité. Les vitrages de sécurité deviennent donc essentiels non seulement pour la protection contre les impacts et les projectiles, mais également contre les conditions climatiques extrêmes et les rayonnements UV.

C'est dans cette perspective que s'inscrit le présent projet. En continuité avec les travaux de Chloé Maury, PhD, et de Mariem Lassoued, MScA., celui-ci vise à exploiter la pâte kraft issue de fibres de bois dur pour la fabrication d'un intercalaire de nanocellulose destiné au domaine des vitrages de sécurité.

# Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier l'Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduit, Écoénergie à base de biomasse (I2E3) dont le soutien financier a permis au projet de se réaliser.

En deuxième lieu, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mes directeurs de recherche, Éric Loranger et Frank Crispino, pour leur soutien incommensurable tout au long du projet. Leur grande disponibilité et leurs conseils avisés m'ont permis d'atteindre mes objectifs et plus encore, avec de nombreuses discussions enrichissantes.

Je remercie également mes collègues de laboratoire, Caroline Blais et Rima Hamel, qui m'ont soutenu à travers mes travaux et avec lesquels j'ai partagé plusieurs moments autant cocasses qu'enrichissants.

Le grand soutien technique d'Isabelle Boulan, Daniel Bégin et Jocelyn Bouchard a permis au projet d'avancer et de se concrétiser à plusieurs étapes et pour cela, je tiens à les remercier chaleureusement.

Je dédie ce modeste travail à mon père dont le support et la détermination face à la maladie m'ont poussé à me dépasser et ne pas abandonner malgré les embûches. Les encouragements et la fierté de ma famille et de ma meilleure amie, Gabrielle, m'ont menée où je suis aujourd'hui avec la tête haute.

Mai 2026

# Résumé

Les travaux présentés portent sur le perfectionnement et le développement d'un intercalaire à base de nanofibrilles de cellulose oxydée par le système chimique TEMPO (TOCN) destiné aux vitrages de sécurité et/ou pare-balle. La nanocellulose (NFC), un biopolymère abondant dans les végétaux sous forme de cellulose, combine transparence, flexibilité et résistance. Or, à l'état pur, sa fragilité et sa forte hydrophilie limitent son intégration dans des matrices polymériques non polaires comme le polyvinyl butyral (PVB), l'intercalaire le plus commercialement utilisé pour la fabrication des vitrages feuilletés. Cette incompatibilité réduit fortement l'adhésion TOCN-PVB et freine l'utilisation générale de la nanocellulose dans le domaine des matériaux composites. Ce composite d'origine pétrolière, lourd et particulièrement onéreux, a donc été lié aux NFC afin d'offrir une alternative plus écologique présentant des propriétés compétitives. Pour ce faire, la chimie de surface de la nanocellulose a été modifiée en greffant du méthacrylate de glycidyle (GMA) dans le but d'améliorer l'adhésion TOCN-PVB et d'augmenter la résistance, ainsi que la transparence des vitrages. Un des objectifs du projet était d'atteindre les exigences de la norme UL 752 régissant les vitrages pare-balles. Le perfectionnement était également un objectif majeur du projet afin d'améliorer la méthode de greffage, initialement longue et énergivore. De ce fait, les ultrasons, par leur efficacité en intensification de procédé et leur nature écologique, offraient une alternative intéressante.

Dans un premier temps, la méthode de fabrication des NFC a été réévaluée. Le greffage du méthacrylate de glycidyle par polymérisation in situ, suivi de l'ajout d'un plastifiant (glycérol), a été optimisé grâce à la sonochimie. Les nanofibrilles, d'abord oxydées par TEMPO, ont été soumises à plusieurs conditions de greffage (40 Hz et 170 Hz) afin d'évaluer si les ultrasons pouvaient remplacer l'initiateur de polymérisation traditionnel, le persulfate d'ammonium — APS, toxique et nocif pour l'environnement. Parmi les combinaisons testées, les couples 40 Hz-100 % APS et 40 Hz-0 % APS se sont démarqués, présentant des modules de Young de 2778 et 2932 MPa, supérieurs à celui du PVB (2211 MPa). Leur contrainte élevée et leur capacité d'absorption d'énergie en faisaient d'excellents candidats pour la suite du projet. Malgré une légère

diminution de transmission lumineuse par rapport aux travaux antérieurs, les composites 40 Hz-0 % et 170 Hz-100 % ont atteint des valeurs de 77 et 82 %, ce qui correspond exactement aux objectifs fixés. Lors de l'étude de la résistance mécanique, le couple 40 Hz-0 % a présenté une valeur d'énergie 2,4 fois plus grande que celle du PVB. Ce composite, choisi pour sa nature intermédiaire, permet d'atteindre le juste milieu entre la flexibilité et la résistance tout en conservant une grande transparence. De fait, le perfectionnement du greffage par ultrasons a permis de réduire significativement le temps de fabrication et d'éliminer complètement l'initiateur de polymérisation (APS), tout en conservant des propriétés mécaniques et optiques essentielles.

Dans un second temps, la suite du projet a porté sur l'assemblage des vitrages avec les intercalaires composites sélectionnés, puis sur la caractérisation mécanique. Cette étude, divisée en essais statiques et dynamiques, a d'abord révélé une résistance statique modérée : la contrainte maximale des composites atteignait 0,290 MPa, soit seulement 1,6 fois celle de la nanocellulose pure. Le module de Young, 2,5 fois inférieur au PVB, indiquait toutefois une flexibilité accrue, ce qui pourrait être intéressant pour l'absorption d'énergie. La première phase de l'étude dynamique par puit de chute (à basse vitesse) a montré que les vitrages composites pouvaient absorber jusqu'à 400 J, soit 174 J de plus que les meilleurs résultats obtenus lors de ces tests par notre groupe de recherche. Ces valeurs, à seulement 67 J du premier niveau de la norme UL 752, laissaient présager de bons résultats balistiques. Cependant, les essais balistiques, donc dynamique à haute vitesse, n'ont pas confirmé cette tendance. En effet, tous les vitrages, incluant ceux à base de PVB, ont été transpercés par les projectiles. L'énergie à la bouche du canon a dû être réduite de 366 J pour qu'un projectile soit finalement arrêté. L'énergie initialement visée n'ayant pas été atteinte, il n'a pas été possible d'évaluer la résistance à des niveaux supérieurs permettant d'obtenir la classification balistique. Ces résultats contradictoires suggèrent l'influence de facteurs externes, tels que des conditions de lamination inadéquates ou une qualité insuffisante du verre utilisé.

Malgré l'absence de certification balistique, les travaux ont permis de mieux comprendre l'effet des ultrasons sur la nanocellulose et sur le greffage du GMA. Le perfectionnement réalisé a amélioré l'efficacité, le coût et l'empreinte environnementale du procédé tout en préservant des propriétés mécaniques et optiques essentielles. Les vitrages composites pourraient néanmoins présenter un intérêt pour des applications de sécurité domestique ou commerciale, notamment en contexte de vandalisme ou de conditions météorologiques extrêmes. Enfin, l'approche multicouche, n'ayant été que brièvement aperçue, au cours de ce projet, constitue une avenue prometteuse pour de futurs développements.

Mai 2026

## Mots Clés

Nanofibrilles de cellulose (NFC), intercalaire, chimie de surface, sonochimie, greffage de polymère, vitrages de sécurité, biocomposites

# Table des Matières

Avant-propos ..... iii

Remerciements ..... iv

Résumé ..... v

Mots Clés ..... vii

Table des Matières ..... viii

Table des Figures ..... xii

Liste des Tableaux ..... xv

Liste des Équations ..... xvi

Liste des Abréviations ..... xvii

Chapitre 1 - Introduction ..... 19

Chapitre 2 - Objectifs et stratégie du projet ..... 22

2.1 Projets antérieurs ..... 22

Chapitre 3 - Revue de littérature ..... 24

3.1 Marché de la nanocellulose ..... 24

3.1.1 Description et propriétés de la cellulose et ses dérivés . 25

3.2 Méthodes de fabrication des nanofibres de cellulose ..... 28

3.2.1 Prétraitement ..... 30

3.2.1.1 Les prétraitements physiques ..... 31

3.2.1.2 Les prétraitements chimiques ..... 31

3.2.1.3 Les prétraitements biologiques ..... 33

3.2.1.4 Les prétraitements physico-chimiques ..... 33

3.2.1.5 Oxydation TEMPO ..... 34

3.2.2 Dispersion mécanique ..... 36

3.2.2.1 Homogénéisation à haute pression ..... 37

3.2.2.2 Microfluidisation ..... 38
3.2.2.3 Broyage ..... 38
3.3 Modification de la surface des nanofibrilles de cellulose ..... 39
3.3.1 Greffage sous ultrason ..... 42
3.4 Optique du verre et des nanofibrilles de cellulose ..... 45
3.4.1 Biréfringence ..... 45
3.4.2 Transmission de la lumière ..... 46
3.5 Types de vitrages de sécurité ..... 47
3.5.1 Verres flottés ..... 48
3.5.2 Verres armés ..... 49
3.5.3 Verres trempés ..... 49
3.5.4 Verres traités thermiquement (semi-trempé) ..... 50
3.5.5 Vitrages feuilletés ..... 50
3.5.5.1 Polyvinyl butyral (PVB) ..... 51
3.6 Application du verre de sécurité ..... 52
3.7 Normes de résistance industrielles ..... 53

Chapitre 4 - Matériels et méthodes ..... 57

4.1 Fabrication du gel de nanocellulose oxydé au TEMPO (TOCN) 57
4.1.1 Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium (NaOCl) ..... 58
4.1.2 Prétraitement chimique : Oxydation TEMPO ..... 59
4.1.3 Dosage des groupements carboxylates ..... 60
4.1.4 Traitement mécanique ..... 62
4.2 Modification des nanofibrilles de cellulose oxydée ..... 63
4.2.1 Modification de surface par ultrasonication ..... 64
4.3 Fabrication des intercalaires ..... 66
4.3.1 Séchage des intercalaires ..... 67
4.4 Assemblage des vitraux ..... 67
4.5 Caractérisation des intercalaires ..... 68
4.5.1 Biréfringence ..... 68
4.5.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ..... 70
4.5.3 Analyse thermogravimétrique (TGA) ..... 71

4.5.4 Test de traction ..... 72
4.5.5 Analyse de la transmission de lumière ..... 73
4.6 Analyse de la résistance des vitrages ..... 74
4.6.1 Résistance à la flexion ..... 74
4.6.2 Test de puits de chute ..... 75
4.6.3 Essais balistiques ..... 76
4.6.4 Notions de balistique ..... 77

Chapitre 5 - Résultats et interprétations ..... 80

5.1 Ajustement des protocoles de fabrication ..... 82
5.1.1 Mise à jour du protocole de fabrication des intercalaires ..... 82
5.1.1.1 Purification du gel de nanocellulose ..... 82
5.1.1.2 Perfectionnement du processus de séchage .. 82
5.1.2 Développement du protocole de greffage sous ultrasons ..... 84
5.2 Résultats et caractérisation des intercalaires ..... 87
5.2.1 Analyse par spectroscopie FTIR ..... 87
5.2.2 Analyse thermogravimétrique ..... 89
5.2.3 Biréfringence ..... 91
5.2.4 Test de transmission de la lumière ..... 94
5.2.5 Essais mécaniques ..... 97
5.2.6 Conclusion de la caractérisation des intercalaires ..... 101
5.3 Caractérisation des laminés de verre ..... 103
5.3.1 Perfectionnement du processus de lamination ..... 103
5.3.2 Flexion 3 points ..... 105
5.3.3 Puits de chute ..... 108
5.3.4 Essais balistiques ..... 111
5.3.5 Discussion et conclusion ..... 116

Chapitre 6 - Conclusions ..... 119

Bibliographie ..... 122

Annexes (spectres et cinétiques) ..... 133

# Table des Figures

Figure 1.1 Représentation des différentes composantes du verre feuilleté[7] ..... 20

Figure 2.1 Évolution du projet au fil des années .....

Figure 3.1 Représentation 3D d'une unité de cellobiose dans la chaîne de cellulose[24] ..... 26

Figure 3.2 Illustration 3D du réseau cristallin au sein des chaînes de cellulose[25] ..... 27

Figure 3.3 Représentation des régions cristallines et amorphes au sein des chaînes de cellulose[16] ..... 27

Figure 3.4 Composition des fibres de cellulose[27] ..... 28

Figure 3.5 Représentation du processus de séparation des fibres oxydées TEMPO[15,16] ..... 34

Figure 3.6 Structure moléculaire du radical TEMPO (a) et de son dérivé le aTEMPO (b)[45] ..... 35

Figure 3.7 Mécanisme réactionnel de la réaction d'oxydation entre la cellulose et le système NaOCl-NaBr-aTEMPO[50] ..... 36

Figure 3.8 Mécanismes des différents traitements mécaniques a) Homogénéisation, b) Microfluidiseur en forme « Y », c) Broyage ..... 37

Figure 3.9 Représentation du phénomène de cavitation ..... 43

Figure 3.10 Représentation de la sonolyse de l'eau ..... 44

Figure 3.11 Formation des rayons extraordinaires ($T_e$) et ordinaires ($T_o$) ... 45

Figure 3.12 Représentation de la transmission de lumière selon le type de matériau ..... 46

Figure 3.13 Représentations des différents patrons de fracture selon les types de verres de sécurité a) standard, b) traité thermiquement, c) trempé et d) feuilleté ..... 47

Figure 3.14 Représentation du processus de fabrication du verre flotté.[70] 48

Figure 3.15 Processus de fabrication d'un vitrage feuilleté[79] ..... 50

Figure 4.1 Représentation du processus de fabrication du gel de nanocellulose ..... 57

Figure 4.2 Montage utilisé lors du titrage conductimétrique ..... 60

Figure 4.3 Représentation graphique du titrage conductimétrique ..... 62

Figure 4.4 Système de défibrillation IKA ..... 63

Figure 4.5 Représentation de la réaction chimique de modification de surface ..... 64

Figure 4.6 Description du montage d'ultrasonication et de ses composantes ..... 65

Figure 4.7 Étuve sous vide pour solvant inflammable modèle VDL 115 BINDER™ ..... 67

Figure 4.8 Presse hydraulique WABASH série Vantage modèle V50H-24-BCLPX ..... 68

Figure 4.9 Microscope polarisant Eclipse Ci-POL (A), Compensateur de Berek (B) ..... 69

Figure 4.10 Représentation visuelle de la détermination du signe (biréfringence positive) .....

Figure 4.11 Spectromètre Nicolet™ IS10™ de Thermo Scientific™ ..... 71

Figure 4.12 Analyseur thermogravimétrique (TGA) modèle 8000 de PerkinElmer™ ..... 72

Figure 4.13 Appareil de traction Instron™ modèle 4201 ..... 73

Figure 4.14 Appareil Tint Meter InspectorTM modèle 200 ..... 73

Figure 4.15 Montage des essais de flexion 3 points selon la norme ASTM D 790-03 ..... 75

Figure 4.16 Appareil Instron CEAST 9350™ ..... 75

Figure 4.17 Montage complet des essais balistiques ..... 76

Figure 4.18 Photographie du montage réel, I) Vue frontale de la distance de tir de 4,6 m, II) Arme à feu sur son support calibré à 0°, III) Vue latérale du montage, IV) Caméra haute vitesse et support à échantillon .....

Figure 5.1 Schématisation des sections et sous-section du chapitre 5 .....

Figure 5.2 Image des intercalaires associés aux essais du tableau 5.2 ..... 85

Figure 5.3 Spectres FTIR du TOCN pur et des essais 1,4,5 et 6. .....

Figure 5.4 Courbe de décomposition du TOCN, PVB et des essais 1, 4, 5 et 6 ..... 89

Figure 5.5 Étude de la biréfringence en fonction de la transmission de lumière des composites et des standards..... 92

Figure 5.6 Transmission de lumière du TOCN, du PVB et des composites selon leur épaisseur en comparaison avec le standard québécois ..... 95

Figure 5.7 Propriétés mécaniques du TOCN, PVB, NFC* et des essais de NFCs modifiés 1,2,3,4,5,6. ..... 97

Figure 5.8 Histogramme des valeurs de module de Young E du PVB, du TOCN et des composites NFC 1-6. ..... 99

Figure 5.9 Courbe d'élongation selon la contrainte du PVB, TOCN et des composites NFC 1, 2, 3, 4, 5 et 6. ..... 100

Figure 5.10 Schéma expérimental de la méthode par étapes distinctes..... 104

Figure 5.11 Schéma expérimental de la méthode avec la presse manuelle 104

Figure 5.12 Histogramme des résultats de flexion 3 points sur les composites NFC-PVB et les standards de PVB et de verre. ..... 106

Figure 5.13 Courbe Force-Compression des vitrages NFC-PVB unicouche et multicouche. ..... 107

Figure 5.14 Courbe d'impact des vitrages NFC-PVB et des standards de PVB et de verre. ..... 109

Figure 5.15 Relation entre l'énergie, le cône de fracture et la vitesse pour chaque échantillon. ..... 113

Figure 5.16 Évolution du cône de fracture en fonction de la vitesse. ..... 113

Figure 5.17 Représentation visuelle de l'état de la lamination des vitrages a) composites NFC-PVB 3.3 et b) standard PVB 1.3 lors des essais balistiques. ..... 114

# Liste des Tableaux

Tableau 3.1 Résumé des différentes caractéristiques pour chaque type de nanocellulose (NCC, CNF, BC)[31] ..... 30

Tableau 3.2 Impact des différents prétraitements chimiques sur les films et les propriétés des nanofibrilles de cellulose (NFC) (extrait du tableau de Rol et al. 2018)[22] ..... 32

Tableau 3.3 Désignation balistique des munitions avec les spécifications et les armes utilisées. ..... 55

Tableau 3.4 Restrictions des tests balistiques intérieurs avec les niveaux UL. ..... 56

Tableau 5.1 Perfectionnement du séchage des films selon la température, la pression et le temps ..... 83

Tableau 5.2 Liste des essais de chaque fréquence avec leurs paramètres respectifs. ..... 84

Tableau 5.3 Résumé des principaux résultats de la caractérisation des intercalaires ..... 102

Tableau 5.4 Valeurs d'énergie absorbée lors de l'analyse par puits de chute. ..... 111

Tableau 5.5 Valeurs de coefficient de Johnson des vitrages composites et standards. ..... 115

Tableau 5.6 Résumé des principaux résultats de la caractérisation des vitrages ..... 116

# Liste des Équations

Éq. 3.1 $\Delta n = ne - no$ ..... 45
Éq. 4.1 $CIO - Initiale = S2O32 - \cdot Véq. 2 \cdot Vjavel$ ..... 59
Éq. 4.2 $Vjavel = (ClO - finale \cdot Vtot.)/ClO - initiale$ ..... 59
Éq. 4.3 $X = NaOH \cdot V2 - V1msec$ ..... 61
Éq. 4.4 $Siccité = 100 - (mhumide - msecmhumide \times 100$ ..... 62
Éq. 4.5 $i = a - b2$ ..... 70
Éq. 4.6 $r = 10\ 000\ fi \cdot 0{,}791$ ..... 70
Éq. 4.7 $Biréfringence = r1000 \cdot e$ ..... 70

# Liste des Abréviations

**Normes, compagnies et devises**

| | |
|---|---|
| ASTM | *American Society for Testing and Materials* |
| CAD | Dollar Canadien |
| CAGR | *Compound Annual Growth Rate,* taux de croissance annuel composé |
| CGSB | *Canadian General Standards Board* |
| I2E3 | Institut d'innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse |
| NFPA | *National Fire Protection Association* |
| NIJ | *National Institute of Justice* |
| SAAQ | Société de l'assurance automobile du Québec |
| UL | *Underwriter's Laboratory* |
| UPC | Ultrasonic Power Corporation |
| USD | *United States Dollar*, Dollar américain |

**Produits chimiques et matériaux**

| | |
|---|---|
| AC | Cellulose allyle |
| AGE | Éther d'allyle et glycidyle |
| APS | Persulfate d'ammonium |
| aTEMPO | 4-acétamido-TEMPO |
| BNC | Nanocellulose bactérienne |
| BuA | Butyraldéhyde |
| CTAB | Bromure de cétyltriméthylammonium |
| DDAB | Bromure de didécyldiméthylammonium |
| DHDAB | Bromure d'ammonium dihexadecyl |
| EVA | Éthylène-acétate de vinyle |
| GMA | Méthacrylate de glycidyle |
| HCl | Acide chlorhydrique |
| HDTMA | Bromure de triméthylamonium N-hexadecyl |
| MFC | Microfibres de cellulose/ Cellulose microfibrillaires |
| N | Nombre d'échantillons |
| NaBr | Bromure de sodium |
| NaCl | Chlorure de sodium |
| NaOCl | Hypochlorite de sodium/Eau de javel |
| NaOH | Hydroxyde de sodium |
| NCC | Nanocristaux de cellulose/Nanocellulose cristalline |
| NFC | Nanofibres de cellulose |
| PC | Polycarbonate |
| PVA | Poly(vinyl) alcool |
| PVB | Poly(vinyl butyral-co-vinyl alcool-co-vinyl acetate)/Co-PVB |
| TEMPO | 2,2,6,6 tétraméthylpipéridine-a-oxyle |

| | |
|---|---|
| TOCN | *TEMPO Oxidized Cellulose nanofibrilles*, nanofibrilles de cellulose oxydées au TEMPO |

**Techniques d'analyse et grandeurs physico-chimiques**

| | |
|---|---|
| DP | Degré de polymérisation |
| E | Module de Young |
| ED | Densité d'énergie |
| FTIR | *Fourier Transformer Infra-Red*, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
| IC | Indice de cristallinité |
| IR | Infrarouge |
| PCC | *Phantom Camera Control* |
| TGA | *Thermogravimetry analysis*, analyse thermogravimétrique/dérivé TGA |
| $T_m$ | Température de dégradation maximale |
| TL | Transmission lumineuse |
| UV | Ultra-violet |

**Caractéristiques des projectiles**

| | |
|---|---|
| FMJ | *Full Metal Jacket*, Chemisage complet à base ouverte |
| FMCJ | *Full Metal Copper Jacket*, Chemisage de cuivre complet à base ouverte |
| JLSP | *Jacketed Lead Soft Point*, Chemisage partiel avec pointe souple |
| LSW GC | *Semi Wadcutter Gas Checked*, Projectile de plomb à semi-gaz vérifié |
| LCSP | *Lead Core Soft Point*, Pointe souple avec un centre de plomb |
| LC | *Lead Core*, Centre de plomb |
| LC FMCJ | *Lead Core Full Metal Copper Jacket,* Chemisage de cuivre complet à base ouverte avec centre de plomb |
| LFP FMJ | *Lead Flat Point Full Metal Jacket*, Chemisage complet à base ouverte avec pointe plate de plomb |

# Chapitre 1 - Introduction

Le verre occupe une place centrale à travers l'histoire. De nos jours, c'est un matériau de choix dans diverses structures, y compris architecturales, qu'il s'agisse de façades vitrées, de larges fenêtres, de gratte-ciels ou encore d'éléments structurels tels que les escaliers. Avec l'augmentation des conditions météorologiques extrêmes et de la violence dans le monde, la protection de notre domicile prend une nouvelle dimension [1]. Dans ce contexte, il est essentiel de considérer non seulement les chocs physiques ou les sinistres liés aux conditions environnementales, mais également les chocs mécaniques liés aux projectiles à haute vitesse. La balistique, qui étudie le comportement d'un projectile et son interaction avec une cible, permet d'évaluer la capacité d'un vitrage à résister à ce type d'impact. Cette dimension est particulièrement importante pour des applications de sécurité, tant dans les environnements résidentiels que commerciaux. Les méthodes sont variées pour assurer notre protection, mais les fenêtres restent le point faible dans la plupart des bâtiments architecturaux. Cette faiblesse expose ceux-ci à une brèche dans la sécurité ou encore à une intrusion. Pour répondre à ces enjeux, plusieurs types de verres de sécurité ont été développés, notamment : les verres armés, trempés, traités thermiquement (semi-trempés) et feuilletés (blindés/laminés). Ces types d'assemblage sont particulièrement recherchés pour leur résistance à des sinistres par distorsion, par choc mécanique (outil), thermique (explosion, incendie) ou physique (arme à feu) [2]. Parmi les différents vitrages de sécurité entr'aperçus précédemment, les vitrages feuilletés sont ceux qui se distinguent particulièrement par leur capacité à retenir les fragments de verre après impact[3], réduisant ainsi les risques de blessures dans les accidents de la route ou encore le vandalisme[4] (fig. 1.1). En plus des perturbations physiques comme le vandalisme, il faut également considérer l'importance des autres applications des vitrages de sécurité. Par leur composition multicouche, il est possible d'adapter ces vitrages en ajoutant des revêtements afin qu'ils possèdent des propriétés additionnelles, telles que l'isolation thermique, la filtration UV, l'insonorisation ou encore la réflexion (effet miroir)[5,6]. Ces

propriétés, recherchées autant dans le domaine commercial que résidentiel, renforcent l'importance et l'utilité de ce type de vitrage.

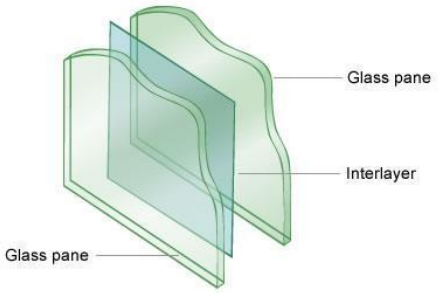



**Figure 1.1 Représentation des différentes composantes du verre feuilleté[7]**

Les vitrages feuilletés sont composés d'un assemblage de deux feuilles de verre ou plus, collés de manière permanente par un matériau intercalaire. L'intercalaire peut être une ou plusieurs feuilles d'un polymère plastique laminé entre les glaces, telles que le polyvinyl butyral (PVB), le polycarbonate, l'acrylique, l'éthylène-acétate de vinyle (EVA) ou encore une résine coulée et polymérisée in situ (fig. 1.1). L'intercalaire le plus utilisé sur le marché actuel est le polyvinyle butyral (PVB), un polymère d'origine pétrolière, non biodégradable et dispendieux (env. 500 $ CAD/kg [8]). En 2023, 450 millions de mètre carré de film à base de ce polymère ont été utilisé en Amérique du Nord seulement, représentant 30% de la consommation mondiale s'élevant à plus de 1,5 milliards de mètre carré[9]. Dans un contexte de préoccupations environnementales et de transition vers des matériaux biosourcés, plusieurs compagnies explorent de nouvelles alternatives durables[10].

La nanocellulose est l'une d'elles. Avec son exploitation en progression exponentielle au cours des dernières années, ce biopolymère, présent en grande quantité sur Terre, peut être obtenu grâce à de nombreux procédés et à partir de diverses sources, dont le bois[11]. Cette grande diversité lui accorde des propriétés très variées, qui sont particulièrement recherchées pour la fabrication de composites. Dans le cas de ce projet, la nanocellulose est un composé intéressant pour plusieurs raisons, dont des propriétés mécaniques compétitives (flexibilité, résistance, surface spécifique, etc.), un caractère renouvelable et biodégradable, en plus d'une grande transparence[12,13]. Notre groupe de recherche s'est

particulièrement intéressé à la nanocellulose oxydée TEMPO (TOCN). En effet, les procédés mécaniques et chimiques sont généralement ceux privilégiés pour obtenir la nanocellulose. Ces procédés peuvent être précédés par des traitements permettant d'obtenir ou d'améliorer certaines propriétés pour un domaine visé. Cela est le cas de l'oxydation TEMPO. Ce type de prétraitement est parmi les plus communs en plus du procédé chimique et biologique aussi appelé enzymatique[14]. L'essor du marché des matériaux de sécurité (vitrages, équipement de protection individuelle, etc.) et l'innovation dans l'industrie des pâtes et papiers ont renforcé l'intérêt de la nanocellulose. Depuis quelques années, les industries de pâte et papier se réinventent afin de compenser la diminution significative de la demande en produits papetiers. Ce biopolymère est de nos jours particulièrement reconnu pour la fabrication de composites ou encore le renforcement de surface (ex. barrière hydrophobe)[15]. Bien que la plupart des propriétés de la nanocellulose soient recherchées, certains aspects morphologiques de la nanocellulose peuvent constituer un obstacle à certaines avancées, notamment son caractère hydrophile qui diminue sa compatibilité avec d'autres polymères polaires, tels que le PVB. La modification de ces propriétés de surface constitue donc un enjeu majeur pour son application dans les vitrages de sécurité.

Dans ce présent rapport, les chapitres sont organisés de manière à guider progressivement la compréhension du projet. Après une courte introduction, les objectifs seront présentés, puis mis en perspective avec les travaux antérieurs de Chloé Maury, PhD, et de Mariem Lassoued, MScA. (Chapitre 2). Le Chapitre 3 portera sur la revue de la littérature et sur les notions essentielles à la compréhension des résultats. La méthodologie employée sera ensuite décrite au Chapitre 4, suivie d'une brève présentation de la balistique. Le Chapitre 5 présentera les résultats, répartis en deux grandes catégories : la caractérisation des intercalaires et celle des laminés de verre. Chacune de ces catégories peut être subdivisée en fonction de leurs objectifs respectifs. La première catégorie abordera successivement la confirmation du greffage du GMA, puis le choix de l'intercalaire. La seconde regroupera, quant à elle, l'étude statique (basse vitesse) et l'étude dynamique (haute vitesse).

# Chapitre 2 - Objectifs et stratégie du projet

Les vitrages feuilletés actuels sont composés d'un matériau plastique non biodégradable, dispendieux et lourd. Ces enjeux représentent la base de l'objectif principal de ce projet, soit la fabrication d'un vitrage blindé biodégradable et biosourcé possédant des propriétés de résistance équivalentes ou supérieures aux produits actuellement sur le marché. Cet objectif général peut être sous-divisé en quatre sous-objectifs :

- Modifier la chimie de surface dans une perspective d'amélioration de l'adhésion TOCN-PVB
- Optimiser la méthode de fabrication dans un but de diminuer l'énergie consommée et le temps de production
- Améliorer la résistance des vitrages, ainsi que la transmission de lumière pour des applications dans le domaine automobile
- Atteindre le/les premier(s) niveau(x) de la norme UL752 pour obtenir un classement officiel de vitrage pare-balle/blindé

## 2.1 Projets antérieurs

Ces recherches s'inscrivent dans la continuité des travaux de Chloé Maury, PhD, et de Mariem Lassoued, MScA, réalisés à l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), dont les recherches ont démontré d'excellents résultats concernant les caractéristiques physiques d'intercalaires hybrides au sein des vitrages (fig.2.1). Les travaux de Chloé Maury, PhD, représentent le fondement du projet aujourd'hui avec ses recherches à la fois sur les intercalaires et sur les vitraux feuilletés[16]. Les travaux de Mariem Lassoued, MScA, se sont, quant à eux, concentrés sur les propriétés de l'intercalaire et l'affinité entre la nanocellulose et le polyvinyl butyral (PVB)[17]. Le caractère hydrophile de la nanocellulose oxydée rend sa liaison avec des matrices hydrophobes ardues. La présence de nombreux groupes réactionnels dans la structure de la nanocellulose empêche certaines modifications de surface. Cela la rend néanmoins une parfaite candidate pour une modification in situ, ce sur quoi les travaux de Mariem Lassoued portaient. Malgré les résultats obtenus, les propriétés optiques nécessiteraient encore un ajustement. L'un des

sous-objectifs du projet vise à poursuivre la modification de la chimie de surface sous un aspect sonochimique, afin d'améliorer davantage l'adhésion entre les TOCN (TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofiber) et le PVB. Cela est favorisé par l'oxydation TEMPO des nanofibres de cellulose, développée par la Docteure Chloé Maury, améliore les propriétés optiques. Les propriétés balistiques entr'aperçues en 2019 au Laboratoire de Sciences Judiciaires et de Médecine Légale seront évaluées de nouveau de manière plus poussée afin d'atteindre une certification officielle de sécurité pour les vitrages. Les applications de ce projet sont diverses. Les recherches pourraient, entre autres, permettre d'obtenir des vitrages blindés plus légers, mais aussi performants. Ce projet toucherait donc aussi la sécurité et la défense nationale.

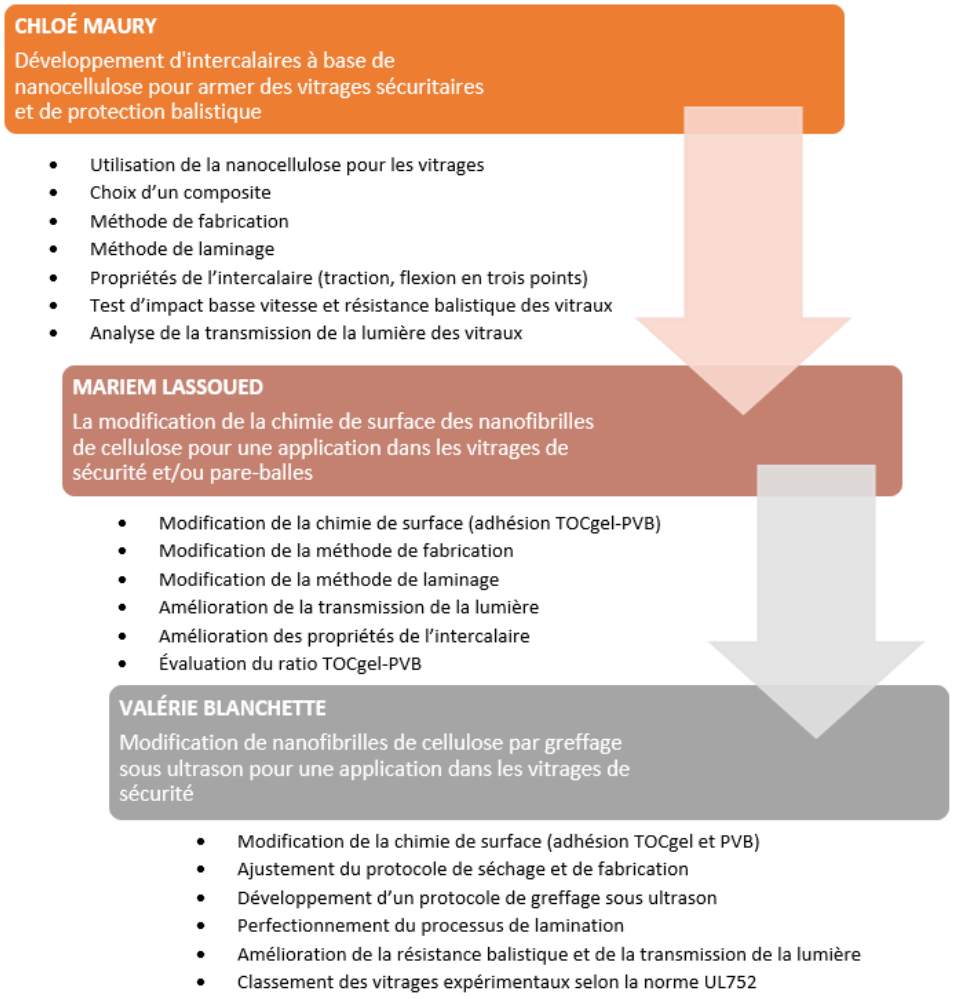



**Figure 2.1 Évolution du projet au fil des années**

# Chapitre 3 - Revue de littérature

## 3.1 Marché de la nanocellulose

De nos jours, divers produits sont fabriqués à partir de matériaux de taille nanométrique, comme la nanocellulose. Les nanofibrilles de cellulose peuvent être extraites à partir de différentes sources végétales par le biais de traitements mécaniques, chimiques ou enzymatiques. Ces fibres, de moins de 100 nm de long et dont la structure nanométrique est stable, ont fait l'objet de diverses recherches ayant connu une croissance exponentielle ces dernières années[18,19]. Selon un rapport de Research and Markets publié en 2023, la nature biodégradable et le processus de production économique de la nanocellulose contribuent à une prévision d'augmentation de 21,9 % entre 2022 et 2030, basée sur le taux de croissance annuel composé (*CAGR — Compound Annual Growth Rate*). Cette croissance se manifeste par la progression d'un marché de 0,4 milliard USD en 2022 vers un marché de 2,0 milliards USD d'ici 2030. Les microfibrilles de cellulose et les nanofibrilles de cellulose figurent parmi les types de nanocellulose qui seront les plus exploités au cours de cette période, en raison de leurs diverses propriétés et applications. Par ailleurs, parmi les nombreuses matières premières envisageables pour la fabrication de nanocellulose, le bois se distingue par la plus forte prévision de croissance annuelle composée[20]. Depuis les années 2000, la transition de l'information du format papier au format numérique s'est progressivement établie. Les industries de pâtes et papier ont subi une chute importante de la demande en produits papetiers de consommation rapide, comme les journaux, avec une baisse d'environ 60 % en Amérique du Nord et près de 40 % en Europe du Nord[11]. Cette transition a incité les entreprises de pâtes et papier à explorer de nouveaux secteurs industriels tels que l'emballage alimentaire et les textiles, tout en s'adaptant à des marchés inédits, comme celui de la nanocellulose. De manière générale, la croissance de la demande pour les matériaux biosourcés et biodégradables contribuera à long terme à l'amélioration de l'économie globale en apportant également des retombées positives sur l'impact environnemental des industries agricoles. Naturellement, le marché de la nanocellulose n'est pas limité à une seule application. En plus d'être le polymère semi-cristallin le plus abondant sur terre, la cellulose est présente sous différents aspects, tailles et caractéristiques de surface. Effectivement, la polyvalence

de la cellulose lui confère une place dans divers secteurs, comme le secteur médical avec l'élaboration de membranes tissulaires biocompatibles et hautement poreuses, ou encore le secteur de la construction grâce à l'invention de produits biosourcés et biodégradables renforcés (ex. : aérogel ou mousse isolante, renforcement du ciment, filtres pour le traitement des eaux)[21]. En plus de ces applications, il est possible de retrouver également des recherches sur l'utilisation dans le secteur alimentaire (additifs alimentaires, emballages avec des propriétés barrières), pharmaceutique, cosmétique (agents épaississants), électronique (matériaux conducteurs utilisés dans les dispositifs de stockage d'énergie tels que les batteries), textile (fibres recyclées à base de cellulose) et le domaine des matériaux (modifications et additifs pour la création de nanocomposites).[15]. Néanmoins, l'application qui se distingue le plus parmi les recherches est celle des composites à base ou incluant de la nanocellulose. D'après Research and Market 2023, l'évolution la plus importante entre 2022 et 2030 est attendue dans le domaine des composites[20].

### 3.1.1 Description et propriétés de la cellulose et ses dérivés

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur Terre avec une production annuelle comprise entre $10^{10}$ et $10^{12}$ tonnes. Cette matière insoluble et fibreuse peut être récupérée à partir de différentes sources[12,14,21,22]. Il est possible de la retrouver dans la membrane cellulaire des plantes particulièrement au niveau des tiges et des troncs[14,23]. Les algues, les buissons, les arbres, les bactéries, les champignons et les animaux sont souvent des sources utilisées pour l'extraction de la cellulose. Bien que le marché alternatif de la cellulose soit encore en développement, une portion significative de la production de cette molécule est utilisée depuis assez longtemps par les industries de pâtes et papiers. Sur un plan plus structurel, la cellulose est constituée de plusieurs macromolécules qui forment une longue chaîne linéaire appelée polysaccharide. Dans cette chaîne, deux unités de polysaccharides constituent la molécule de D-glucose. Ces molécules de glucose sont liées entre elles par des liaisons (1,4) β-glycosidiques, formant ainsi une unité de cellobiose (fig. 3.1). Sur toute l'étendue de la chaîne, des liaisons covalentes éther β relient de manière répétée chaque unité de cellobiose[13–15,24]. Cette chaîne, linéaire et extrêmement insoluble, d'homopolymère peut contenir entre 2000 et 27 000 unités. Cette mesure, aussi connue sous le nom de degré de polymérisation (DP), dépend de la source de la

cellulose[14,17]. Par conséquent, la cellulose extraite du bois comprendra approximativement 10 000 unités au total dans la chaîne[14].

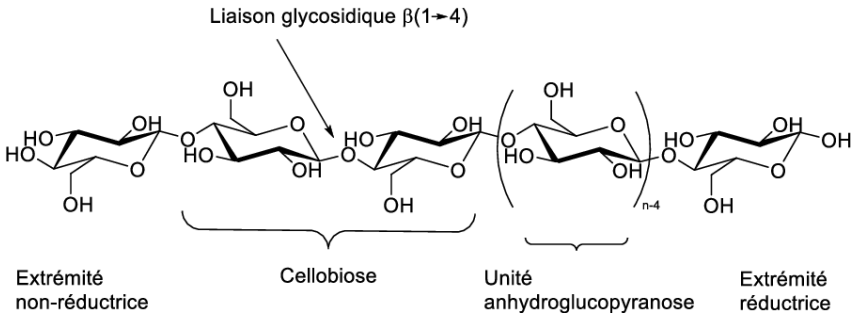



**Figure 3.1 Représentation 3D d'une unité de cellobiose dans la chaîne de cellulose[25]**

Par ailleurs, l'une des caractéristiques les plus distinctives de la cellulose réside dans la présence de trois groupes hydroxyles sur chaque unité de D-anhydroglucose (UAG). La présence de ces molécules, de même que leur capacité à établir des liaisons hydrogène, influence considérablement les caractéristiques et l'arrangement de la zone cristalline de la chaîne[14,22]. Selon la figure 3.1, les extrémités de la chaîne présentent des différences chimiques en termes de pouvoir réducteur. En effet, l'extrémité non réductrice, dont le carbone anomérique participe à la liaison glucosidique mentionnée précédemment, contient un hydroxyle secondaire libre au C4. De son côté, l'extrémité réductrice dispose d'un carbone anomérique non lié. Cette structure cyclique moins dense confère au groupement aldéhyde une capacité de réduction, créant ainsi une polarité chimique à cette extrémité. Comme abordé précédemment, la présence de groupes hydroxyles au sein des unités D-anhydroglucose donne lieu à la formation de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires. En plus de ces liaisons, une multitude de liaisons Van der Waals reliant les chaînes linéaires de façon parallèle sont présentes[14] (fig. 3.2). Ces agencements sont désignés comme étant les zones cristallines. Ces régions structurées sont entrecoupées de régions moins organisées, appelées zones amorphes (fig. 3.3)[14,15,22]. Ces régions amorphes constituent un aspect essentiel dans la modification ou le renforcement de la cellulose, car ces régions moins structurées sont plus facilement altérables que les zones cristallines, dont la réactivité est très faible.

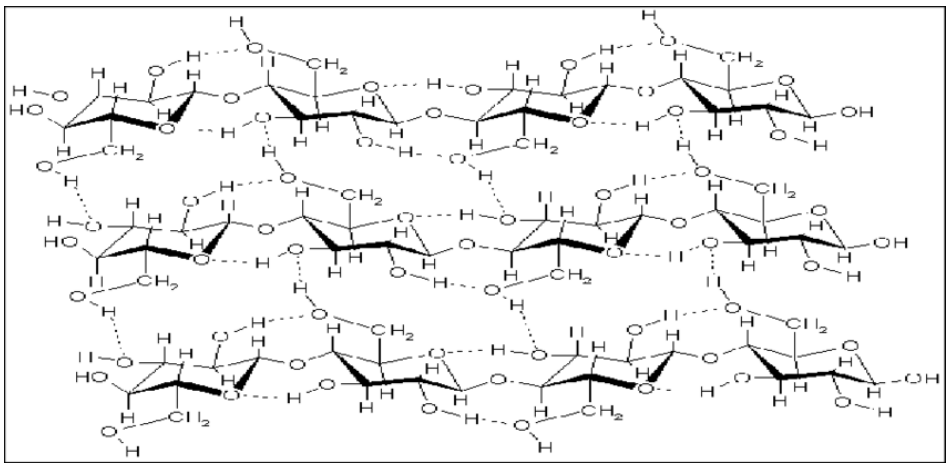


**Figure 3.2 Illustration 3D du réseau cristallin au sein des chaînes de cellulose[26]**

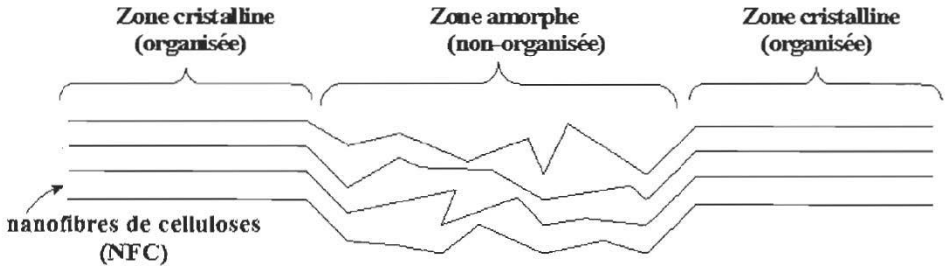



**Figure 3.3 Représentation des régions cristallines et amorphes au sein des chaînes de cellulose[17]**

Cette structure élaborée confère à la nanocellulose diverses caractéristiques intéressantes d'un point de vue commercial. Outre sa nature renouvelable, biodégradable et biocompatible, la nanocellulose se distingue également par plusieurs propriétés mécaniques avantageuses. Parmi les nombreux atouts, sa grande surface spécifique figure parmi les premiers, car elle offre la possibilité d'altérer sa chimie de surface. Son module d'élasticité de Young élevé (13 GPa), sa transparence remarquable et sa résistance à la traction supérieure sont des propriétés très recherchées pour la fabrication de certains composites. Finalement, son important caractère hydrophile et son coefficient d'expansion thermique négligeable viennent compléter cet ensemble[12,13,15]. Il convient toutefois de noter que cette liste ne constitue qu'une faible partie des propriétés de la nanocellulose. Ces dernières fluctuent considérablement en fonction de la source de cellulose et des méthodes de fabrication. Le caractère hydrophile de la nanocellulose est une propriété centrale de ce projet. Comme abordé dans la section 2.1, celui-ci empêche la liaison efficace de la nanocellulose avec le PVB.

## 3.2 Méthodes de fabrication des nanofibres de cellulose

La cellulose peut être extraite de différentes sources, le bois étant l'une des plus fréquentes. C'est la raison pour laquelle la cellulose utilisée lors de ce projet sera extraite de fibres de bois issues des industries de pâtes et papiers de la région. Les propriétés des fibres de cellulose peuvent varier grandement en fonction des méthodes de fabrication employées et de la source. En général, la cellulose est constituée de plusieurs fibrilles de largeurs différentes, allant de 10 à 50 µm, et présentant des longueurs qui fluctuent selon leur provenance dans l'échelle micrométrique. En effet, après l'extraction de la cellulose extraite de la membrane cellulaire, celle-ci est soumise à un traitement mécanique pour produire les microfibrilles de cellulose. Ainsi, un assemblage de microfibrilles forme une fibrille de cellulose et un assemblage de fibrilles crée la fibre de cellulose. Ces microfibrilles peuvent générer deux types de nanocelluloses,: les nanofibres de cellulose (NFC), abordées au cours de ce projet, et les nanocristaux de cellulose (NCC/CNC) [22]. Si toutefois la cellulose extraite est d'origine bactérienne, il est également possible d'obtenir la nanocellulose bactérienne (BNC)[12,27]. Comme le montre la figure 3.4, les nanocristaux sont dérivés des nanofibres. En effet, les nanofibres de cellulose se composent de zones amorphes et de zones cristallines (fig. 3.3). Lorsque les zones amorphes sont retirées, les régions cristallines restantes forment les nanocristaux.

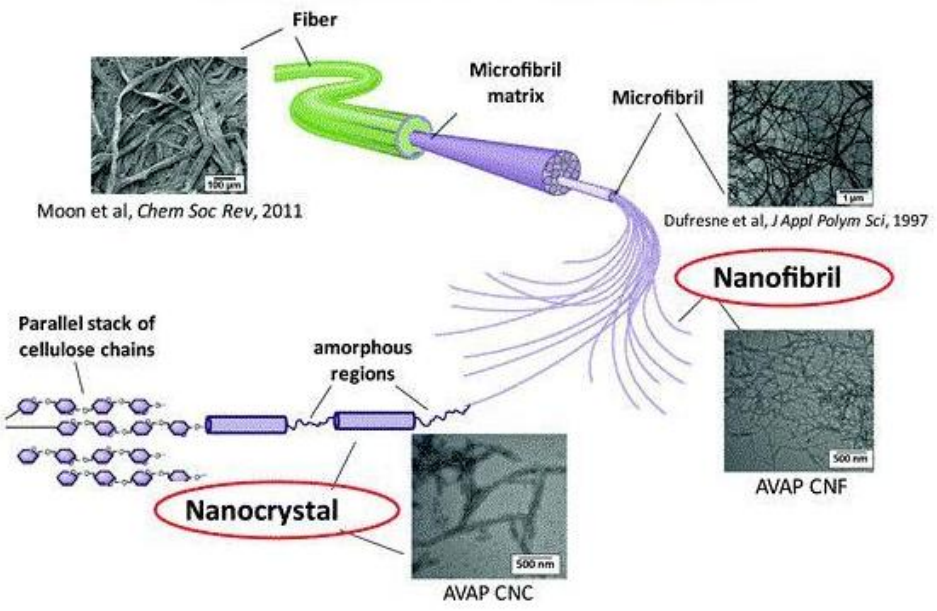



**Figure 3.4 Composition des fibres de cellulose[28]**

Chaque type de nanocellulose a ses propriétés et dimensions spécifiques ;[12,16,23,27,29,30]

– La nanocellulose cristalline est dotée d'une structure extrêmement ordonnée. La figure 3.4 illustre sa morphologie, qui se compose de cristaux en forme de tige d'une largeur allant de 3 à 20 mm et d'une longueur s'étendant entre 100 et 350 nm.

– En ce qui concerne les nanofibres de cellulose, elles présentent une morphologie plus fibreuse, caractérisée par des fibres d'un diamètre de 5-40 nm et une longueur pouvant aller jusqu'à 500 nm. Ce type de nanocellulose possède une flexibilité supérieure grâce à sa structure alternée (fig. 3.2). Il demeure toutefois essentiel de préciser la limite entre ce type de fibres et les microfibrilles de cellulose. En effet, la longueur de 500 nm est généralement associée à cette dernière. Au-delà de ce seuil, il est plutôt question de microfibrilles de cellulose avec un diamètre entre 20 et 60 nm.

– La nanocellulose bactérienne est le type de nanocellulose ayant la pureté la plus élevée. Cette nanocellulose, produite grâce à un processus de fermentation impliquant des microorganismes (ex. Acetobacter xylium), présente une gamme de dimensions allant d'un diamètre de 30 à 100 nm et des longueurs variables.

Le tableau 3.1 ci-dessous rassemble plusieurs paramètres et propriétés mécaniques liés aux différents types de nanocellulose mentionnés par Lunardi et al., 2021. [31]

**Tableau 3.1 Résumé des différentes caractéristiques pour chaque type de nanocellulose (NCC, CNF, BC)[31]**

| Types / Parameter | Nanocrystalline Cellulose (NCC) | Cellulose Nanofibers (CNF) | Bacterial Cellulose |
|---|---|---|---|
| Common names | Cellulose whisker, cellulose nanowhisker, cellulose nanowire, and cellulose nanorod or spherical cellulose nanocrystals | Cellulose nanofibril, micro fibrillated cellulose, Nanofibrillar cellulose, Nanofibrillated cellulose, and cellulose microfibril | Microbial cellulose (MC), bacterial nanocellulose (BC), and bio-cellulose (BC) |
| Morphological structure | Needles like shape, elongated rod-like shape, and spindle shape | Smooth, extended, and flexible chain | Twisted ribbons like shape |
| Structure of Nanocellulose | Crystalline domains | amorphous and crystalline domains | Crystalline domains |
| Chain Length | ≥500 | 500–15,000 | 4000–10,000 |
| Crystallinity (%) | 54–88 | - | 84–88 |
| Other Impurities and contaminant | Possible to contain hemicellulose, lignin, and pectin | Possible to contain hemicellulose, lignin, and pectin | Contain no hemicellulose, lignin, and pectin |
| Size (Length and Diameter) | Diameter: 5–30 nm and Length: 100–500 nm | Diameter: 1–100 nm and Length: 500–2000 nm | Diameter 20–100 nm and several micrometric lengths |
| Process System | Top-down system | Top-down system | Bottom-up system |
| Tensile strength (Gpa) | 7.5–7.7 [34] | 13 | 0.2–0.3 |
| Modulus Young (Gpa) | 110–220 [45] | Approximately 15 | 18–20 [60] |
| Density (gr/cm$^3$) | 1.6 [61] | 1.42 | 1.1 |
| Characteristics | Homogenous nanorod form, exceptional aspect ratio (length to diameter), appreciable specific surface area (SSA), biocompatibility, liquid crystalline attribute, inferior breaking expansion, high young's modulus, hydrophilicity, outstanding mechanical stiffness, tunable surface characteristic due to the reactive hydroxyl group and low density | Extended length with excellent aspect proportion (length to diameter), superlative surface area, hydrophilicity, biocompatibility and adjustable characteristic through surface modification afforded by high extensive of hydroxyl groups in CNF. | High crystallinity of nanocellulose (84–88%) and polymerization grade, high water uptake capacity (exceeding 100 times of its weight), remarkable surface area (high aspect proportion of fiber), outstanding tensile strength (young modulus 15–18 Gpa), and flexibility, foldability, moldability, mechanical stability, highly biocompatible material, non-cytotoxic, un-genotoxic and high porosity |

Malgré les différents types de nanocellulose et leurs propriétés, le présent projet portera sur les nanofibres de cellulose (NFC) uniquement. Ce type de nanocellulose présente une forte réactivité de surface, ce qui permet une grande variété de modifications de surface. À l'inverse, le caractère peu fonctionnalisable des NCC et BNC constitue un désavantage majeur pour le présent projet, qui repose principalement sur le greffage de molécules en surface afin d'améliorer la résistance globale.

### 3.2.1 Prétraitement

Selon la source utilisée, certaines impuretés comme l'hémicellulose, la lignine, la cire et la pectine peuvent être présentes en volumes suffisamment considérables pour affecter le processus de fabrication de la nanocellulose. Dans certaines situations, les prétraitements se révèlent être une étape indispensable. Outre l'élimination des impuretés, ces prétraitements peuvent aussi favoriser l'ouverture de la structure cellulosique, facilitant

ainsi l'accès à la microstructure interne. Cela contribue donc à la réduction de l'énergie consommée lors du traitement mécanique, tout en régulant la structure et la taille[14,31,32]. Tout comme les sources de cellulose et les traitements mécaniques, les prétraitements sont diversifiés et abondants. Ceux-ci peuvent être classés en quatre catégories : les prétraitements physiques, chimiques, biologiques et enfin physico-chimiques. La sélection du prétraitement est cruciale pour les propriétés recherchées, mais également pour l'ajustement du processus de fabrication de la nanocellulose. Toutefois, cette forme de traitement est conditionnée par divers éléments, tels que le pH, la température, le type de catalyseur et la durée du processus. Si le prétraitement est judicieusement choisi, il peut prévenir la dégradation de la structure, optimiser le coût et l'énergie dépensée tout en diminuant les déchets toxiques[14,31,33]. D'un autre côté, ce dernier peut également faciliter l'accès aux groupements hydroxyles situés à la surface de la cellulose, permettant ainsi de modifier la cristallinité et de rompre les liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires. Cela pourrait se traduire par une amélioration de la réactivité des fibres en maximisant la présence de zones amorphes[31,34].

#### 3.2.1.1 Les prétraitements physiques

Ce type de traitement préalable inclut le broyage à billes et à disque, les micro-ondes, les ultrasons, la congélation[31,35], entre autres. De manière générale, l'avantage principal de ce genre de prétraitement est de réduire la taille des fibres, de diminuer le degré de polymérisation et la cristallinité au sein de la structure. Certaines méthodes, comme le broyage à bille, le broyage à disque et la congélation, contribuent aussi à l'augmentation de l'aire de surface des fibres, facilitant ainsi une modification de surface ultérieure[36]. Les prétraitements physiques ont l'avantage d'être écologiques et sans génération de déchets nocifs, bien qu'ils soient plus énergivores que les autres types de prétraitements[31,36].

#### 3.2.1.2 Les prétraitements chimiques

Le prétraitement chimique, grâce à son efficacité et sa rentabilité, est le plus couramment utilisé parmi les différentes méthodes. Certains étant inspirés des méthodes papetières classiques, cette catégorie de procédés comprend des techniques telles que l'hydrolyse

acide, le prétraitement alcalin (NaOH), l'oxydation TEMPO, la carboxyméthylation, la phosphorylation, le traitement organosolv, la sulfoéthylation, l'ozonation et bien d'autres[22,31,37]. Il est toutefois important de noter que l'hydrolyse acide et le traitement organosolv sont respectivement spécifiques à la production de NCC et à la délignification de la cellulose. Les prétraitements chimiques, tout comme les autres, peuvent influencer les propriétés des fibres et des nanofibrilles de cellulose. Le tableau 3.2 illustre l'influence potentielle de certains traitements chimiques sur les paramètres des nanofibrilles de cellulose tels que le degré de polymérisation (DP), l'indice de cristallinité (IC), la charge de surface ou le degré de substitution (DS), le module de Young et la transparence.

**Tableau 3.2 Impact des différents prétraitements chimiques sur les films et les propriétés des nanofibrilles de cellulose (NFC) (extrait du tableau de Rol et al. 2018)[22]**

| | **Impact sur les fibres** | | | **Propriétés des NFCs** | |
|---|---|---|---|---|---|
| | DP | IC (%) | Charge de surface (mmol/g) | Module de Young (GPa) | Transparence (%) |
| **Oxydation TEMPO** | Diminution (200) | Inchangé | 0,8-1,5 | 7-10 | 90 |
| **Cationisation** | Diminution (1400-320) | Inchangé | DS = 0,015-0,5 | 10 | 80 |
| **Phosphorylation** | Diminution (Pâte à 537) | Inchangé | 800-2100 µeq/g | $6{,}11 \times 10^{-6}$ Nm/kg | 95 |
| **Carboxyméthylation** | --- | Diminution (62-35) | DS = 0,09 | 7 | --- |
| **Sulfoéthylation** | Inchangé | Diminution (61-41) | 674 µeq/g | --- | --- |
| **Sulfonation** | Diminution | Cell I Diminution (25-55) | 0,18-0,51 | 13,5 | 80 |
| **Ozonation** | Diminution (jusqu'à 214) | Diminution (Jusqu'à 15-20) | 0,1(COOH) 107 (CHO) | --- | 80 |
| **Imidazole** | --- | Augmentation | 40 µmol/g | --- | --- |
| **CMC** | --- | --- | 160 µeq/g | Faible | --- |
| **NaOH** | --- | Cell II | --- | --- | --- |
| **DES** | Sans diminution | Cell I | --- | 6-7 | 71 |

En dépit de l'existence de plusieurs prétraitements, l'oxydation TEMPO correspond davantage aux objectifs de ce projet, surtout en tenant compte des résultats prometteurs de notre groupe de recherche[16,17,31,38,39]. Il faut néanmoins considérer le caractère non

écologique et les larges volumes d'eaux usées générés lors de ce processus. En dépit de ces aspects négatifs, ce type de prétraitement est parmi les seuls permettant l'ajout de groupements hydroxyles en surface par le biais de groupes fonctionnels carboxyles. Ces groupements hautement réactifs permettent d'avoir un accès de choix à la surface des NFC. En effet, certains prétraitements permettent ce type d'ajout de groupes fonctionnels, toutefois rares sont ceux qui n'impactent pas la possibilité de faire une modification de surface ultérieure, un aspect majeur du projet. L'oxydation TEMPO sera abordée plus en détail au cours de la section 3.2.1.5.

#### 3.2.1.3 Les prétraitements biologiques

Ce type de traitement est toujours en phase d'évolution et est donc moins fréquemment employé en raison des divers inconvénients qu'il comporte. Ce genre de manipulation peut être réalisé à partir de plusieurs éléments tels que des champignons, des archées ou, plus couramment, des bactéries[14,31,40,41]. Le prétraitement biologique est principalement reconnu pour son attrait écologique. Le processus s'effectue dans des conditions tempérées et demande une quantité d'énergie relativement faible comparée aux autres méthodes. Comme mentionné précédemment, ce traitement présente néanmoins des inconvénients, tels qu'une longue durée, un faible taux de conservation, une propension à la perte de glucides [31,41] et des conditions de réaction difficiles à maintenir ou à obtenir en situation industrielle.

#### 3.2.1.4 Les prétraitements physico-chimiques

Comme l'indique leur nom, les prétraitements physico-chimiques associent des produits chimiques à une force physique, telle qu'une haute température ou une pression intense. Cette catégorie inclut des procédés comme l'explosion de vapeur, le prétraitement hydrothermique et l'oxydation par voie humide. Tout comme les prétraitements physiques, la haute consommation d'énergie rend le processus onéreux, un aspect qui mérite d'être pris en compte lors de la sélection d'un prétraitement[31,36].

### 3.2.1.5 Oxydation TEMPO

L'oxydation TEMPO est une forme de prétraitement chimique très utilisée et explorée depuis de nombreuses années à la suite des travaux pionniers de Saito et al. (2007)[23]. Chaque processus peut influencer différemment les fibres cellulosiques. Concernant l'oxydation TEMPO, les travaux de Rol et al. (2018) ont rapporté que cette méthode de prétraitement diminue le degré de polymérisation (DP) à 200, conserve l'indice de cristallinité (IC), génère une charge en surface des fibres entre 0,8 et 1,5 mmol/g, tout en atteignant un module de Young compris entre 7-10 GPa et une transparence de 90 %[22]. De manière générale, l'objectif de l'oxydation TEMPO est de transformer les groupes hydroxyles présents à la surface des fibres cellulosiques en groupes carboxylates[16,17,32]. La présence de ces groupements carboxyles facilite la dispersion des fibres durant l'étape du traitement mécanique, en raison d'un phénomène de répulsion de charge en milieu acide[42]. La figure 3.5 ci-dessous illustre ce processus de séparation.

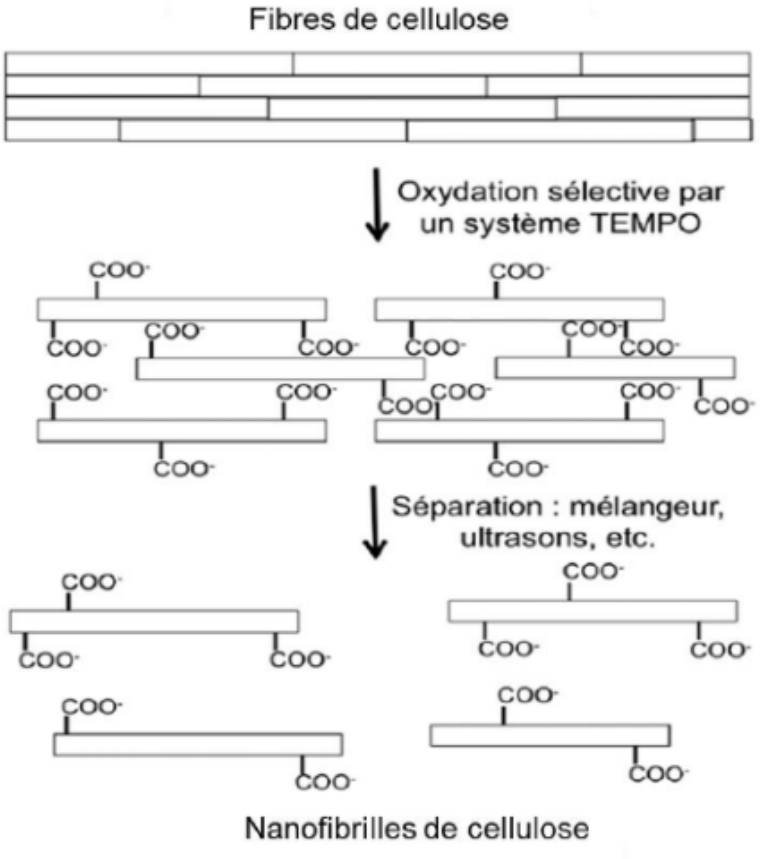



**Figure 3.5 Représentation du processus de séparation des fibres oxydées TEMPO[16,17]**

Comme indiqué à la section 3.1.1, les nanofibrilles de cellulose comprennent à la fois des zones amorphes et des zones cristallines. La méthode d'oxydation TEMPO a été largement développée pour préserver ses zones non organisées. Cette technique a été conçue sous la forme d'oxydation sélective dans le but d'oxyder les groupements hydroxyles primaires situés sur le carbone 6[22,43,44]. La littérature a longuement étudié ce traitement et il est mentionné que l'emploi de dérivés du TEMPO aide à préserver le caractère sélectif de l'oxydation tout en réduisant les désagréments associés à l'utilisation du TEMPO. En effet, le 4-acétamido-2, 2, 6, 6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl, également connu sous le nom d'aTEMPO ou Ac-TEMPO, est un dérivé qui améliore la solubilité dans l'eau grâce à la présence d'un groupe amide tout en renforçant la stabilité moléculaire[45] (fig. 3.6).

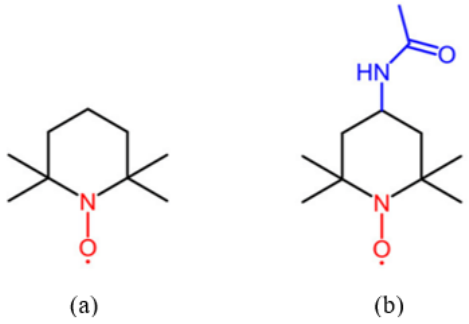



**Figure 3.6 Structure moléculaire du radical TEMPO (a) et de son dérivé le aTEMPO (b)[46]**

Néanmoins, l'utilisation du radical dérivé aTEMPO requiert l'intervention d'un co-oxydant lors de l'oxydation. L'un des systèmes présentant un fort potentiel est le système hypochlorite de sodium (NaOCl) — bromure de sodium (NaBr) — 4 - 4-acétamido-2, 2, 6, 6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (aTEMPO), aussi appelé système TEMPO[38]. Le NaOCl/NaBr est un couple très répandu. Dans un premier temps, celui-ci formera l'ion hypobromite, qui à son tour réagira avec le radical aTEMPO pour créer l'ion oxoammonium[16,47–50]. La figure 3.7, représentant le mécanisme réactionnel de l'oxydation, soutient qu'à partir de ce point, la réaction se poursuit en deux étapes distinctes.

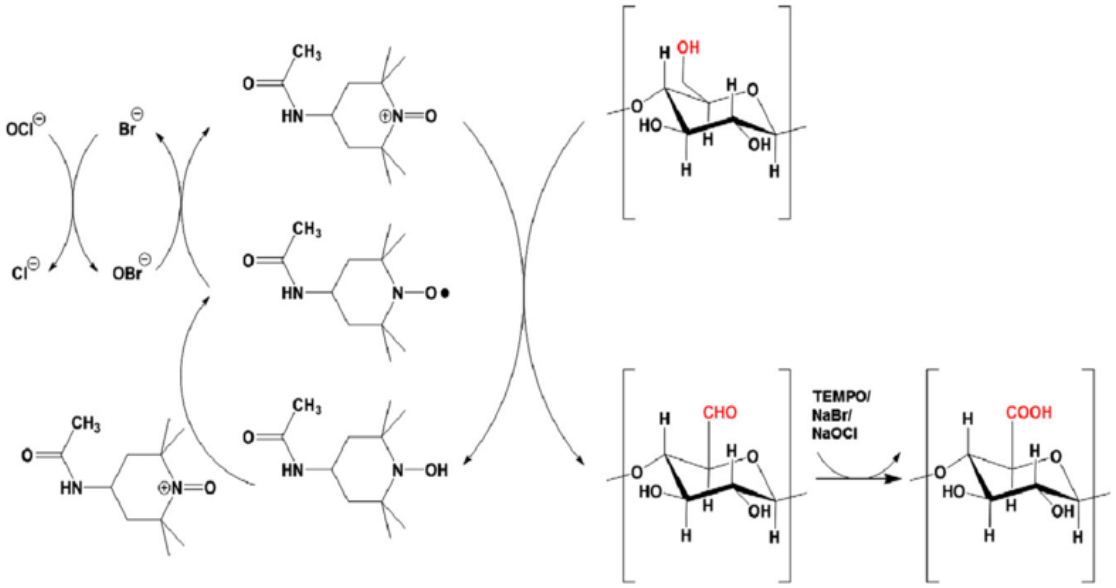



**Figure 3.7 Mécanisme réactionnel de la réaction d'oxydation entre la cellulose et le système NaOCl-NaBr-aTEMPO[51]**

En premier lieu, l'ion oxoammonium procédera à l'oxydation de l'alcool primaire de la cellulose pour former un groupement aldéhyde. Ensuite, ce groupement aldéhyde sera de nouveau oxydé afin de créer le groupement carboxylate[51]. Il est toutefois primordial de considérer le réactif en excès, à savoir l'hypochlorite de sodium (NaOCl), lors de cette réaction, car la formation d'une mole de groupements carboxyliques engendre la consommation de deux moles de NaOCl et la génération de deux moles de NaCl. La présence du radical TEMPO est uniquement en quantité catalytique, puisqu'il est régénéré au cours de la réaction, comme le bromure de sodium (NaBr).

### 3.2.2 Dispersion mécanique

L'une des étapes cruciales du processus de production après le traitement chimique est la dispersion mécanique. Ce type de traitement est généralement précédé d'une purification de la pâte, d'où l'intérêt d'utiliser de la pâte kraft commerciale déjà blanchie au début du processus. Cette sélection de pâte évite, entre autres, le processus de purification nécessaire pour retirer d'autres composants contenus dans les fibres de bois (hémicellulose, lignine, etc.) à cette étape et permet aux prétraitements chimiques de s'attaquer uniquement à la cellulose. À la suite de cette purification, si nécessaire, le

matériau blanchi obtenu est composé de cellules individuelles qui correspondent à la matrice observée à la figure 3.4, aussi dénommée fibrilles de cellulose. Ainsi, la dispersion mécanique permet non seulement d'extraire les microfibrilles de la matrice, mais également d'atteindre l'échelle nanométrique. De manière similaire aux prétraitements mécanique, l'une des méthodes les plus fréquemment utilisées, en complément de la microfluidisation et du broyage, est l'homogénéisation à haute pression (fig. 3.8).

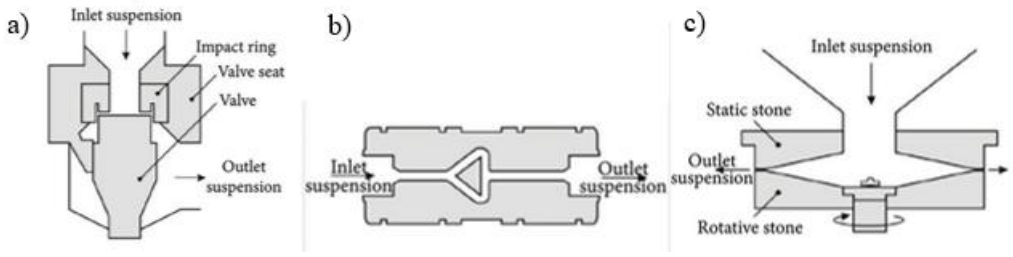



**Figure 3.8 Mécanismes des différents traitements mécaniques a) Homogénéisation, b) Microfluidiseur en forme « Y », c) Broyage**

### 3.2.2.1 Homogénéisation à haute pression

Lors du processus d'homogénéisation, une suspension aqueuse de cellulose est forcée à travers un orifice étroit formé par une valve et un anneau d'impact (fig. 3.8). L'ouverture et la fermeture rapide de cette valve exposent les fibres à une force de cisaillement et d'impact, entraînant leur nanofibrillation[14,22]. Dans les travaux pionniers de Herrick et al. (1983) ainsi que de Turbak et al. (1983)[52,53], la suspension aqueuse de pâte kraft commerciale a été passée de 5 à 10 fois dans l'homogénéisateur afin d'obtenir un gel visqueux et translucide. Bien que cette méthode soit largement utilisée dans le secteur, elle est également reconnue pour ses blocages durant le processus[22,32]. En effet, les orifices étroits, la répartition irrégulière des fibres et la pression élevée entraînent fréquemment l'obstruction des tuyaux, ce qui entraîne une surcharge de la pompe. Un autre obstacle majeur concerne la difficulté d'adapter ce procédé à l'échelle industrielle. La pression maximale qu'il peut atteindre limite fortement le débit de production, lequel demeure inférieur aux standards industriels, restreignant ainsi son déploiement à grande échelle[54].Cependant, cette technique maintient son statut dans le secteur, notamment grâce à sa simplicité et à l'absence de solvant organique dans le processus[55].

#### 3.2.2.2 Microfluidisation

Tout comme l'homogénéisation, la microfluidisation entraîne la suspension de cellulose sous une grande pression dans un passage étroit. La différence se situe cependant dans le trajet conduisant à cette ouverture. Dans un microfluidiseur, la suspension aqueuse doit d'abord traverser une chambre en forme de « Z » ou de « Y », comme le montre la figure 3.8. La solution est ensuite propulsée à travers l'orifice de 100-400 µm, situé à l'opposé de la pompe, sous une pression intense pouvant atteindre jusqu'à 40 000 psi[14,22]. Une série de valves dirige la suspension vers la pompe initiale et une chambre à pression atmosphérique pour finaliser le cycle. L'association de ces petits passages géométriques, couplée à une grande vélocité et une forte variation de pression, entraîne la nanofibrillation de la suspension[14]. Cette technique requiert également de multiples passages pour intensifier le degré de nanofibrillation. Le remplacement des chambres a également un impact sur ce degré, il est donc conseillé de les renouveler fréquemment.[22]

#### 3.2.2.3 Broyage

Ce traitement mécanique implique l'utilisation de disques de broyage pour traiter les fibres cellulosiques. Ce montage comprend deux disques en céramique non poreux, séparés par une distance ajustable (fig. 3.8). Le premier disque assure la fonction du stator en étant fixé de manière permanente au montage, alors que le second disque (rotor) est en mouvement, tournant à une vitesse élevée d'environ 1 500 rpm. Les disques présentent divers reliefs en surface, sous la forme de barres et de rainures, qui augmentent le stress lors du processus. La suspension aqueuse est introduite par le haut du dispositif, puis elle est répartie dans l'espace entre les disques à l'aide de la force centrifuge. Cette méthode de traitement mécanique nécessite également plusieurs passages. L'accroissement du nombre de passages entraîne une réduction de la dimension des fibres. Par conséquent, l'écart entre les deux disques peut être diminué pendant le processus afin de poursuivre le traitement des fibres malgré leur taille inférieure. Selon les recherches de Taniguchi et Okamura (1998), la suspension aqueuse a été passée à dix reprises afin d'obtenir des fibres dont l'épaisseur varie entre 3 et 100 µm. En effet, le montage utilisé dans le cadre de ce projet présente une fonctionnalité très similaire. Le système de défibrillation IKA repose

sur le même principe de broyage entre deux disques, à la différence que ceux-ci sont rainurés. Ce système sera exploré de façon plus approfondie à la section 4.1.4.

Bien que ces techniques soient parmi les plus courantes, il existe aujourd'hui une multitude d'autres procédures mécaniques. Pour ne nommer que celles-ci, il est possible de retrouver également l'extrusion, l'ultrasonication, le «*cryocrushing*» et le broyage à billes («*ball milling*»)[22], parmi les techniques.

## 3.3 Modification de la surface des nanofibrilles de cellulose

Les nanofibrilles de cellulose possèdent plusieurs caractéristiques distinctives qui les rendent particulièrement intéressantes pour diverses applications industrielles. Toutefois, leur nature hydrophile rend la nanocellulose sensible à l'humidité et à tout solvant polaire, ce qui a un impact significatif sur ses applications dans certains domaines, tels que le renforcement papetier et les composites. L'augmentation de l'affinité de la nanocellulose pour des matrices non polaires pourrait ainsi offrir la possibilité d'intégrer de nouvelles propriétés et, par conséquent, de créer des nanofibrilles de cellulose dites « Active » [27]. Tout comme la méthode de fabrication, plusieurs procédés s'inspirant de la chimie de la cellulose peuvent être adoptés pour la modification de surface des NFCs. En effet, leur dimension nanométrique leur confère une vaste aire de surface, à savoir 100 $m^2/g$ [14]. Cette aire de surface élevée a un impact considérable sur la quantité de groupements hydroxyles en surface et disponibles pour la modification. De ce fait, il est crucial de prêter une attention particulière à la méthode de fabrication utilisée, car la chimie de surface dépend principalement de ces options. Dans le cas de ce projet, les NFC ont été prétraitées avec une oxydation TEMPO, conduisant à l'introduction de groupements carboxyles en surface. Les méthodes de modification de surface expliquées dans cette section seront donc axées vers ce type de nanofibrilles de cellulose (TOCN). Cette modification vise à accroître la flexibilité, l'hydrophobicité et l'adhésion aux polymères tout en préservant une excellente transparence. En général, les différentes méthodes de modification de surface peuvent être classées en trois grandes catégories : la modification par absorption physique, par greffage chimique moléculaire et par greffage de polymère.

*Modification par absorption*

La modification par absorption fait référence à la transformation de la surface de la nanocellulose grâce à un tensioactif ou un polyélectrolyte. Dans ce contexte, les tensioactifs sont des composés intéressants, en raison de leurs propriétés amphiphiles, c.-à-d. qu'ils contiennent à la fois une partie hydrophobe (ou queue) et une partie hydrophile (ou tête). En ce qui concerne les nanofibrilles de cellulose modifiée au TEMPO, elles peuvent être modifiées par l'intégration d'un tensioactif cationique en raison des sites anioniques situés sur leur surface. Divers tensioactifs peuvent être employés, néanmoins le bromure de triméthylamonium N-hexadecyl (HDTMA), également connu sous le nom de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), est celui qui apparaît le plus fréquemment dans les références littéraires[14]. Il a été démontré que l'absorption de CTAB permettait d'augmenter significativement l'hydrophobicité des films de NFC. En effet, l'absorption du CTAB a donné lieu à une mesure de 70° pour l'angle de contact, par opposition à 42° avec les films oxydés au TEMPO[17]. Outre le CTAB, la littérature mentionne également le bromure de didécyldiméthylammonium (DDAB) et le bromure d'ammonium dihexadecyl (DHDAB) dans le cadre de la régulation de la capacité hydrofuge[14,17].

Bien que ce type de modification soit aisé sur des nanofibrilles de cellulose chargées, il a été démontré que ce processus peut engendrer un phénomène migratoire des fractions absorbées, en plus de réduire les propriétés mécaniques et la transparence des films[56]. En effet, ce phénomène engendre une réversibilité qui ne correspond pas aux objectifs du projet. C'est pour ces raisons que cette méthode n'a pas été étudiée au cours de ces recherches.

*Modification par greffage chimique moléculaire*

Le principal obstacle à la transformation chimique de la nanocellulose est de parvenir à modifier la surface sans affecter la morphologie fibrillaire. La structure moléculaire de la nanocellulose la rend chimiquement active. La raison principale des réactions de la cellulose est la présence de trois groupements OH sur chaque unité anhydroglucose. De nos jours, une vaste palette de méthodes de modification chimique est à notre disposition

comme l'estérification, la silylation, l'acétylation, la phosphorylation, l'oxydation TEMPO, la sulfonation et bien d'autres. Ces réactions sont reconnues à travers la littérature pour modifier l'hydrophobicité de la nanocellulose.

Tout comme la modification par absorption, la méthode par greffage chimique moléculaire n'a pas été mise en œuvre dans le cadre de ce projet. Bien que cette modification de surface soit particulièrement efficace pour accroître l'hydrophobicité, la majorité des techniques employées se déroulent en présence de solvants organiques et en milieu presque anhydre, ce qui rend la procédure non écologique. En plus de cet enjeu, ce type de modification est difficilement réalisable après une oxydation TEMPO. En effet, l'introduction de groupes carboxyles en surface consomme la majorité des groupements -OH, qui constituent normalement les sites de greffage disponibles. L'oxydation TEMPO a tout de même été conservée, car elle demeure la voie de modification ayant généré les résultats les plus prometteurs dans les travaux antérieurs du groupe de recherche.

*Modification par greffage de polymère*[14,17,22]

La modification par greffage de polymère peut être subdivisée en deux stratégies, à savoir le « greffage sur » (*greffage to ou greffage onto*) et le « greffage à partir de » (*greffage from*). La démarche « greffage sur » désigne une procédure au cours de laquelle les nanoparticules de cellulose sont combinées avec un polymère et un agent de couplage favorisant le greffage. Bien que cette stratégie puisse permettre d'atteindre une hydrophobicité élevée, elle engendre également une densité de greffage minimale en raison de l'encombrement stérique des chaînes polymères. Une étude menée par le groupe de recherche Rol. et al. (2019) a permis de modifier des nanofibrilles de cellulose à partir de Polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene) -block-polystyrene-graft-maleic anhydride (*Maleated-styrene block copolymers*)[22]. En effet, ce greffage a contribué à transformer la morphologie des NFCs, tout en renforçant la thermostabilité et en augmentant l'angle de contact de l'eau à 130° (forte hydrophobicité).

En ce qui concerne la technique de « greffage à partir de », il s'agit d'un processus consistant à combiner un monomère avec un initiateur afin de provoquer une polymérisation in situ en surface du substrat. En effet, l'initiation de cette polymérisation

est effectuée par les radicaux primaires générés par l'initiateur de la réaction. Cette approche, qui diffère de la stratégie de « greffage sur », facilite l'obtention de densités de greffage élevées, sans tenir compte du caractère électrostatique des polymères (neutres ou chargés). L'ajout d'unités monomériques conduit à la formation d'une chaîne macromoléculaire, dont la longueur est en corrélation avec le nombre d'unités monomériques intégrées. Plusieurs études ont été réalisées sur ce sujet au fil des dernières années. Parmi ces études, il est possible de retrouver les recherches de Tong et al. (2020) portant sur la modification de la cellulose allyle (AC) à l'aide d'éther d'allyle et glycidyle (AGE) et de persulfate d'ammonium (APS)[57]. Dans ce contexte, le persulfate d'ammonium agit en tant qu'initiateur de la polymérisation. Il produit des radicaux libres qui, après polymérisation, augmentent la transparence en renforçant la densité et l'apparence plane de la surface de la cellulose. Dans le cadre de cette recherche, une transparence supérieure à 90 % a été obtenue sur un large spectre de longueur d'onde (520 nm à 800 nm), accompagnée d'une réduction de l'angle de contact de l'eau à environ 79° (indiquant une faible hydrophilie) et d'une amélioration de la stabilité thermique. La force de tension a également été maintenue à 3,5 MPa après une immersion de deux jours dans de l'eau déionisée.

Pour ce projet de recherche, les nanofibrilles de cellulose seront modifiées en suivant le protocole de modification mis en place par notre groupe de recherche. Cela implique une modification chimique des nanofibrilles de cellulose basée sur la stratégie de « greffage à partir de ». Les principaux composants de la polymérisation seront le méthacrylate de glycidyle (GMA), le glycérol et le persulfate d'ammonium. Cette méthode constitue un moyen simple, efficace et écologique d'améliorer l'hydrophobicité et par conséquent l'affinité entre les nanofibrilles de cellulose et les matrices polymères non polaires, tout en préservant une excellente transparence.

### 3.3.1 Greffage sous ultrason

Comme souligné dans la section 3.3, la méthode de greffage mise en œuvre durant ce projet est le « greffage à partir de ». La technique a démontré son efficacité lors des précédentes expérimentations de notre groupe de recherche. Néanmoins, un ajustement a été apporté à ce processus, à savoir l'intégration de la sonochimie avec l'objectif

d'éliminer l'initiateur de polymérisation. Les ultrasons sont souvent représentés dans la littérature comme étant une technique efficace de chimie verte[58–60]. Cette méthode, employée aujourd'hui dans plusieurs secteurs tels que la médecine, l'optique, l'aéronautique ou encore l'agroalimentaire, repose cependant sur une manifestation spécifique. De fait, la cavitation est un phénomène généré par des ondes ultrasoniques de haute intensité. Celui-ci entraîne localement des effets chimiques et/ou physiques pouvant atteindre des intensités extrêmes. Lors du processus de sonication d'un liquide, les ondes sonores traversent le milieu liquide en provoquant une succession de cycles de haute et de basse pression[51,59,61], appelés respectivement compression et raréfaction (fig. 3.9)[62].

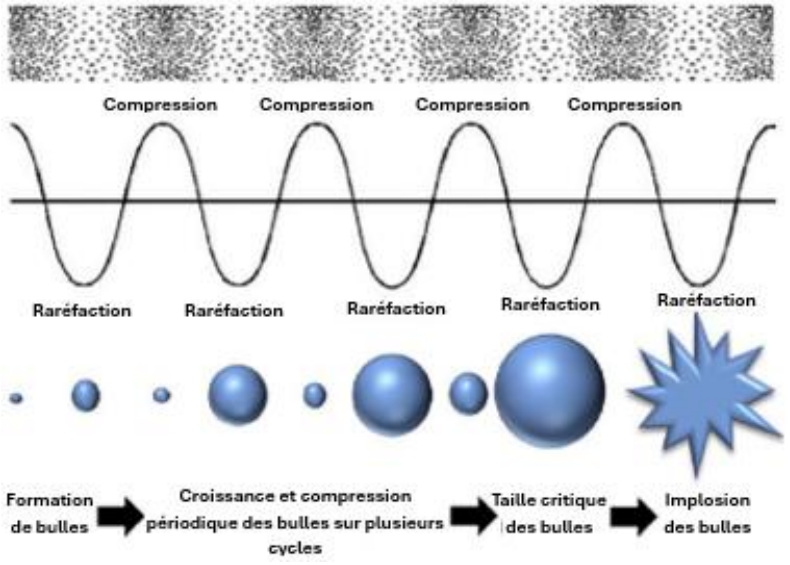



**Figure 3.9 Représentation du phénomène de cavitation (traduit de Mazzotta et al., 2024)[62]**

Pendant le cycle à basse pression, les ondes ultrasonores créent de petites bulles de vide dans le liquide. Ces bulles captent de l'énergie lors des ondulations suivantes les faisant croître jusqu'à leur implosion violente lors d'une phase de haute pression. Au cours de l'implosion, la température et la pression peuvent atteindre localement 5 000 K et 200 atm. À ce point, il est également possible de générer des jets de liquide à haute vitesse (environ 280 m/s). Cependant, la fréquence des ondes ultrasonores a une influence considérable sur le phénomène de cavitation [51,59,61]. En effet, en fonction de la fréquence employée, le rapport entre les effets chimiques et mécaniques peut varier énormément. Selon la puissance, les ultrasons se divisent en deux principales catégories : les ultrasons de basse

intensité (<1 W/cm$^2$) et de haute intensité (10-1000 W/cm$^2$). Ils peuvent être de nouveau subdivisés selon les fréquences : (i) Grosse bulle de cavitation, implosion de haute puissance mais de basse fréquence (20-100 kHz), (ii) bulle de cavitation intermédiaire, implosion de puissance intermédiaire mais de fréquence intermédiaire (100 kHz-1 MHz) et (iii) bulle de petite taille, implosion de basse puissance mais à haute fréquence (1-100 MHz)[59,63]. Au cours de ce projet, seules les fréquences (i) et (ii) seront mises à profit par deux générateurs d'ultrasons distincts, à savoir de 40 kHz et de 170 kHz. Dans le cadre de la classification de fréquence (i), les effets peuvent être variables. Il est souvent possible d'associer la plage de fréquence 16-40 kHz aux effets mécaniques face à l'impact du jet d'implosion. À cette fréquence, le niveau de cavitation (quantité de bulles) reste faible tout en entraînant des pressions et températures locales extrêmement élevées. Pour l'intervalle de fréquence 41-100 kHz, les effets sont davantage proportionnels : les effets chimiques et mécaniques se manifestent à un niveau intermédiaire dans une répartition presque égale (50-50). Enfin, les fréquences supérieures à 100 kHz entraînent principalement des effets chimiques. En effet, à ces fréquences, un phénomène de sonolyse se produit, ce qui entraîne la production de radicaux libres dans le milieu (fig. 3.10).

$$H_2O \Leftrightarrow H^\bullet + OH^\bullet$$

$$H^\bullet + H^\bullet \Leftrightarrow H_2$$

$$OH^\bullet + OH^\bullet \Leftrightarrow H_2O_2$$

$$H^\bullet + O_2 \Leftrightarrow HO_2^\bullet$$

$$H^\bullet + HO_2 \Leftrightarrow H_2O_2$$

$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \Leftrightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O^\bullet + OH^\bullet \Leftrightarrow H_2O_2 + H^\bullet$$

**Figure 3.10 Représentation de la sonolyse de l'eau**

Outre ce phénomène, un taux élevé de cavitation réduit la pression et la température locales. Dans le cadre de ce projet, les générateurs d'ultrasons ont été sélectionnés pour illustrer les effets chimiques et mécaniques. Le générateur 40 kHz produit principalement

des effets mécaniques, tandis que le générateur 170 kHz génère majoritairement des effets chimiques.

## 3.4 Optique du verre et des nanofibrilles de cellulose

### 3.4.1 Biréfringence

La biréfringence[64–66] est une propriété optique d'un matériau anisotropique, c.-à-d. un matériau dont les propriétés physiques diffèrent en fonction de la direction. Ce phénomène optique, aussi appelé double réfraction, se produit lors de la séparation d'un faisceau lumineux en deux rayons secondaires après son passage à travers un matériau anisotropique (fig. 3.11)[67].

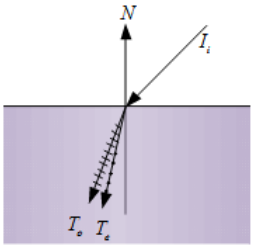



**Figure 3.11 Formation des rayons extraordinaires ($T_e$) et ordinaires ($T_o$)**

Ces deux faisceaux, appelés rayon extraordinaire et ordinaire, sont associés à deux indices de réfraction distincts en fonction de leur position dans le matériau. L'écart entre ces indices de réfraction quantifie la biréfringence.

$$\textbf{Éq. 3.1} \qquad \Delta n = n_e - n_o$$

En effet, ce changement d'indice de réfraction au sein du matériau anisotropique peut normalement être associé à sa structure. Ce type de matériau est reconnu pour son grand alignement des fibres et sa structure hautement organisée. Pour ce qui est des nanofibrilles de cellulose, l'organisation structurelle de la zone cristalline permet d'observer une biréfringence, mais celle-ci est grandement affectée par les régions amorphes. Les nanocristaux de cellulose (NCC), quant à eux, sont particulièrement reconnus pour leurs propriétés anisotropiques. En effet, plusieurs études ont analysé l'influence du processus de fabrication et de l'alignement des fibres sur la biréfringence[64,66]. La biréfringence est

généralement associée aux comportements rhéologiques, au stress interne des matériaux, ainsi qu'aux réactions rhéo-optiques et structurelles des fluides. Elle peut être mesurée par différentes méthodes comme l'ellipsométrie[64,68], l'interférométrie, la spectrophotométrie ou encore la photothermométrie. Bien qu'il existe plusieurs techniques analytiques pour l'étude de la biréfringence, nous avons opté pour des mesures de biréfringence effectuées manuellement en utilisant un microscope polarisant et un compensateur de Berek[64].Il est toutefois important de considérer que seule la nanocellulose liquide est compatible avec cette méthode manuelle, car les fibres présentes dans la nanocellulose sèche sont trop superposées pour permettre leur analyse. Cette variation d'état physique devra donc nécessairement être prise en compte lors de l'interprétation des résultats.

### 3.4.2 Transmission de la lumière

Dans le contexte de la physique, le terme transmission décrit le phénomène de propagation des rayons à travers un milieu. Cette transmission est évaluée à l'aide du facteur de transmission lumineuse (TL), qui exprime le rapport entre le flux lumineux transmis et le flux lumineux incident, en termes de pourcentage de lumière[69]. Néanmoins, ce phénomène peut être facilement affecté par les propriétés du matériau (milieu), telles que l'épaisseur ou la composition. Selon le pourcentage de lumière, le matériau peut être qualifié d'opaque, translucide ou transparent (fig. 3.12).

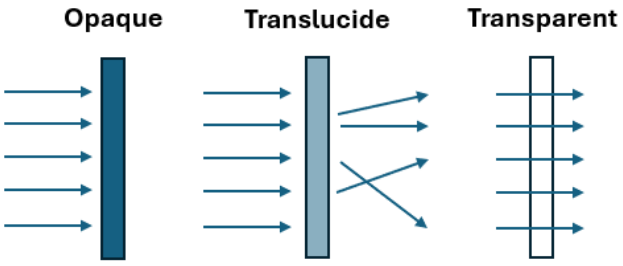



**Figure 3.12 Représentation de la transmission de lumière selon le type de matériau**

Dans le secteur du verre, certains domaines comme la construction et la fabrication automobile imposent une limite quant au pourcentage de lumière. En effet, le verre utilisé dans la fabrication automobile, par exemple, doit au minimum permettre une transmission lumineuse de 70 %, conformément à la norme fixée par la Société de l'assurance

automobile du Québec (SAAQ). Toutefois, si cette limite est celle en vigueur au Québec, elle varie considérablement selon les provinces. Au Manitoba, par exemple, la transmission de lumière autorisée sur les vitres latérales avant peut atteindre 45%, tandis qu'à l'échelle mondiale, un seuil d'environ 70% est plus fréquemment adopté[70]. Dans le cas de la construction, la transmission de lumière varie selon l'architecture ou la demande du client. Pour ce projet, le standard de l'automobile représente le minimum exigé en matière de transmission de lumière de nos assemblages.

## 3.5 Types de vitrages de sécurité

Aujourd'hui, il est possible de distinguer plusieurs variétés de verres, à savoir flotté (standard), renforcé chimiquement et de sécurité. Pour ce projet, l'attention se portera principalement sur les vitrages de sécurité. Ceux-ci peuvent être qualifiés de sécurité quand leurs propriétés et leur méthode de production leur confèrent des caractéristiques permettant de réduire la probabilité de sinistre par distorsion ou par choc mécanique (outil), thermique (explosion) ou encore physique (arme à feu). Ce type de vitrage peut être subdivisé en quatre catégories : le verre armé, trempé, traité thermiquement (semi-trempé) et feuilleté (fig. 3.13).

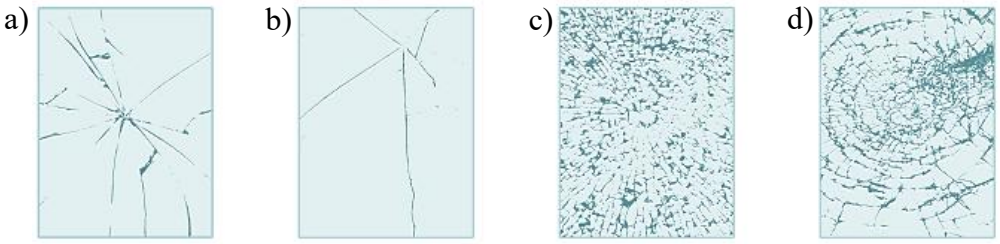



**Figure 3.13 Représentations des différents patrons de fracture selon les types de verres de sécurité a) standard, b) traité thermiquement, c) trempé et d) feuilleté**

Toutefois, avant de passer à leur description, il est nécessaire d'aborder le verre flotté, à savoir celui qui sera utilisé pour la fabrication des vitrages feuilletés dans le cadre de ce projet.

### 3.5.1 Verres flottés

Ce type de verre, le plus courant sur le marché commercial, est un produit obtenu par un procédé qui consiste à couler un mélange de matière première sur un bain d'étain en fusion afin d'obtenir une forme de feuille dont les deux faces sont parfaitement polies et parallèles[71]. En effet, la matière première la plus utilisée est le sable siliceux, suivi de près de la soude et de la dolomie (chaux). Ce mélange, incorporé à près de 20% de chute de verre propre, est ensuite fondu dans un four à fusion à une température de 1550°C, puis ce dernier est déversé sur un bain d'étain liquide. La masse de verre « flotte » alors sur l'étain liquide sous une forme de ruban infini. La tension de surface du verre et celle plane du bain créent une feuille de verre plate présentant d'excellente qualité optique. Ce ruban de verre est ensuite déplacé dans un tunnel de refroidissement avant de finalement passer dans un couloir ouvert, permettant ainsi de passer de 600°C à 60°C de manière lente et contrôlée. Les feuilles de verre infinies sont finalement examinées à l'aide d'un laser afin de déceler toutes imperfections, puis ces dernières sont coupées en plaques et vendues pour diverses applications (fig.3.14)[72].

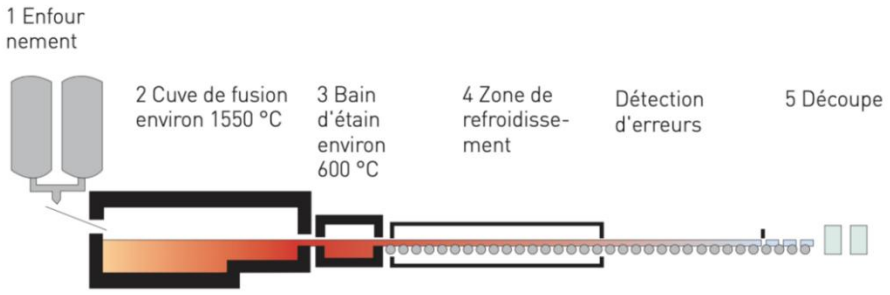



**Figure 3.14 Représentation du processus de fabrication du verre flotté[72].**

Une fois le processus complété, le verre flotté peut subir divers traitements afin de lui octroyer des caractéristiques supplémentaires, comme la résistance mécanique. Celui-ci peut également être utilisé sans traitement supplémentaire dans le domaine de la construction (façades, fenêtres, etc.) et du design d'intérieur (cloisons, cuisine, etc.). Cependant, étant donné la nature du projet, le verre flotté utilisé devra être soumis à un traitement : la lamination. Les prochaines sections aborderont donc les différents types de verre de sécurité sur le marché.

### 3.5.2 Verres armés

Ce matériau renforcé est composé de verre standard dans lequel un treillis d'acier a été intégré au cours de sa production. L'insertion de ce grillage assure que les fragments cassés demeurent fixés sur le cadre, renforçant ainsi la solidité du verre standard[73–75]. Outre cette hausse de résistance, ce dernier est également reconnu pour sa rentabilité en termes de résistance au feu. En effet, lorsque le verre armé est exposé au feu, les feuilles de verre tendent d'abord à se fracturer sous la chaleur, provoquant des fissures. Le treillis d'acier entre alors en jeu, assurant le maintien des morceaux brisés. À mesure que l'incendie progresse, la température du verre s'élève, le rendant suffisamment malléable pour réparer les fissures causées précédemment par la chaleur. Ce phénomène d'autoréparation permet au verre armé de contenir les flammes, la fumée et le verre en fusion, offrant ainsi une barrière contre les incendies pendant environ 45 minutes conformément aux normes 252 et 257 de la *National Fire Protection Association* (NFPA)[75]. Aux États-Unis, ces normes régissent respectivement les critères pour les portes et les fenêtres coupe-feu. Durant de nombreuses années, ce type de verre constituait la solution pour divers édifices publics tels que les établissements scolaires, les hôpitaux, les commerces et ainsi de suite. En dépit de ces bénéfices mécaniques et financiers, ce verre a été déchu de son statut de verre de sécurité au Canada suite à l'instauration de la nouvelle norme sur les vitrages de sécurité en 2017 (CAN/CGSB-12.1-2017 Safety Glazing)[75,76].

### 3.5.3 Verres trempés

Ce matériau repose sur le concept de la trempe thermique. Cette trempe consiste à porter une feuille de verre standard à sa température de ramollissement (environ 650 °C), puis à la refroidir en surface[77–79]. Ce refroidissement soudain immobilise les couches superficielles tout en permettant aux couches internes de poursuivre leur refroidissement lentement. Ce processus engendre également une forte compression de surface (>10 000 psi)[77]. De plus, celui-ci offre une résistance mécanique quatre à cinq fois plus élevée que le verre standard. Le patron de fracture est également très distinctif de ce type de matériau. En effet, le verre trempé est en équilibre mécanique ; toute perturbation de cet équilibre entraîne sa destruction totale, fragmentant en très petits morceaux aux arêtes émoussées.

Ce dernier est couramment utilisé dans plusieurs secteurs tels que l'automobile (pour les fenêtres latérales), l'électronique (pour les protections d'écran) ou même le design intérieur (pour les plateaux de table et les tablettes en verre)[78].

### 3.5.4 Verres traités thermiquement (semi-trempé)

Le verre traité thermiquement est comparable au verre trempé mentionné précédemment. Ce matériau est également soumis à une trempe thermique ; cependant, par rapport à la section précédente, ce type de verre est refroidi lentement de façon plus uniforme, ce qui engendre une compression de surface moins importante (3 500-7 500 psi)[77]. Bien que le verre traité thermiquement ne soit plus classé comme un verre de sécurité par la récente norme sur les vitrages de sécurité (CAN/CGSB-12.1-2017 Safety Glazing)[76], il permet tout de même de diminuer les blessures par son patron de fracture. En effet, ce genre de modèle, similaire à celui du verre flotté (standard), exhibe de larges fragments qui ont une propension à demeurer dans le cadrage. Il est néanmoins important de préciser que ce type de verre est moins résistant que le trempé, mais plus résistant que le flotté[77,80].

### 3.5.5 Vitrages feuilletés

Le verre feuilleté ou laminé est formé d'un assemblage de deux feuilles de verre ou plus maintenu de manière permanente par un matériau intercalaire plastique présentant une bonne adhérence au verre et un taux d'étirement important. Cet intercalaire peut être une résine coulée et polymérisée *in situ,* ou un polymère amorphe comme le polyvinyl butyral (PVB). Dans le contexte de ce projet, il est important de se rappeler que l'intercalaire utilisé est un matériau composite fait de PVB et de nanofibres de cellulose.

En général, la production de verre feuilleté passe par diverses étapes, telles que le lavage, l'assemblage, le préchauffage, le dégazage et enfin l'autoclavage (fig. 3.15)[81,82].

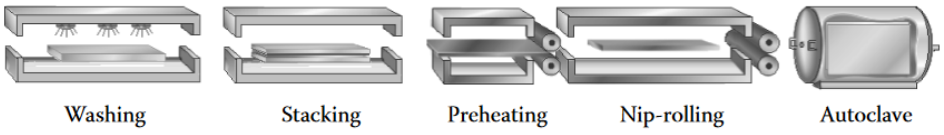



**Figure 3.15 Processus de fabrication d'un vitrage feuilleté[80]**

Dans un premier temps, les feuilles de verre sont minutieusement nettoyées et séchées afin d'éliminer toute contamination. Habituellement, l'assemblage de ce type de vitraux est fait dans un environnement contrôlé, avec un taux d'humidité fixé à 30 % et une température entre 18 et 20 °C[81]. Durant la deuxième phase, les feuilles de verre et le ou les intercalaires sont préassemblés (empilés). Le dégazage et le préchauffage sont effectués en symbiose grâce au processus de calandrage dans un four de préchauffage. En effet, des rouleaux placés à l'entrée et à la sortie de la chambre de dégazage permettent de sceller les bords afin d'éviter l'infiltration d'air durant la phase d'autoclavage. Ces étapes sont cruciales pour la qualité visuelle des vitraux, car elles permettent de retirer l'air entre les intercalaires et les feuilles de verre. Le choix de la température du four de préchauffage est également primordial, car une chaleur excessive entraîne une liaison précoce entre le/les intercalaires et les feuilles de verre, empêchant ainsi la libération éventuelle d'air piégé entre eux. D'un autre côté, une température insuffisante ne permet pas le scellage des bords, menant ainsi à une intrusion d'air lors du processus d'autoclavage. La dernière étape, la cinquième, se déroule dans un autoclave entre 135 et 145 °C sous une pression de 12 bars, afin d'assurer l'adhésion permanente du verre et de l'intercalaire. Le refroidissement du vitrage laminé est réalisé sous pression jusqu'à ce qu'il atteigne une température de 45 °C. Cette méthode empêche la formation de bulles d'air lors du laminage[81] et diminue les risques de fissures par choc thermique.

Selon la résistance souhaitée, le nombre d'intercalaires et de feuilles de verre peut être ajusté. Plus ce nombre est élevé, plus la résistance s'accroît. L'objectif principal de ce type de verre est d'empêcher le passage, par exemple d'un projectile, plutôt que d'éviter le bris. Les vitrages feuilletés possèdent une résistance à la pénétration quatre fois plus élevée que le verre flotté. Étant donné ses différentes propriétés mécaniques, ce type de verre est retrouvé dans de nombreux domaines de nos jours. Ces applications seront abordées plus en détail dans la section 3.6.

#### 3.5.5.1 Polyvinyl butyral (PVB)

Au fil des ans, l'industrie automobile a joué un rôle majeur dans la commercialisation du polyvinyl butyral (PVB). La découverte du verre renforcé par le chimiste français Édouard Benedictus au début du 20$^{e}$ siècle a ouvert une nouvelle voie dans ce domaine. Trente ans

après cette découverte, une procédure de fabrication complète a été instaurée pour le laminage du verre à base de nitrate de cellulose. Au cours des années suivantes, le nitrate de cellulose a progressivement été remplacé par le polyvinyl butyral. Évidemment, le PVB moderne est totalement différent de celui d'autrefois. En effet, la composition chimique a beaucoup progressé au fil du temps, afin d'obtenir des vitrages de sécurité plus résistants aux différents impacts et aux conditions climatiques extrêmes[81]. De nos jours, bien que le PVB figure parmi les intercalaires les plus répandus, il existe plusieurs variétés d'intercalaires sur le marché comme le polycarbonate (PC), l'acrylique ou encore l'éthylène-acétate de vinyle (EVA)[81]. En plus de sa notoriété dans le secteur automobile, le polyvinyl butyral est également utilisé pour diverses applications comme les panneaux solaires, la peinture, l'adhésif, la coloration et bien d'autres. Le PVB est considéré comme un copolymère du fait de l'excès d'intermédiaires lors de la réaction ; il est donc également désigné sous le nom de poly(vinyl butyral-co-vinyl alcool-co-vinyl acétate) ou co-PVB. Ce polymère est synthétisé par la réaction du poly(vinyl) alcool (PVA) avec le butyraldéhyde (BuA) en milieu acide. Le 1,3-dioxane, un des composants contribuant à la résistance mécanique des intercalaires de PVB, se forme à travers le processus d'acétylation. Un autre facteur qui contribue à cette résistance est l'adhésion au verre. Les groupements hydroxyles (-OH) qui se trouvent à la surface du PVB sont à l'origine de ses qualités adhésives [83].

## 3.6 Application du verre de sécurité

Les divers types de verre de sécurité ont réussi à attirer l'attention dans plusieurs secteurs d'application, tant commerciaux que résidentiels. De plus en plus de fonctionnalités sont demandées pour ces types de matériaux renforcés comme l'insonorisation, l'isolation et bien sûr la protection. Ces vitrages multifonctions sont principalement employés dans des endroits où un haut degré de sécurité est requis, tels que les banques, les bureaux de change, les bijouteries ou encore les postes de police et les prisons[84]. Au-delà d'offrir une défense contre les agressions physiques (ex. cambriolage, vandalisme, etc.), ce type de verre est aussi conçu pour résister à des phénomènes météorologiques extrêmes (ex. tornade, ouragan, etc.)[2,84]. Sur une note similaire, les vitrages de sécurité peuvent également être retrouvés dans les secteurs de l'automobile et de l'aérospatiale. En effet,

les pare-brises des véhicules sont fabriqués à partir de verre laminé, ce qui réduit les risques de blessures lors des accidents de la route en favorisant la préservation de l'intégrité du verre. Tout comme le secteur automobile, les vitrages de sécurité sont également utilisés dans le domaine aérospatial non seulement pour les pare-brises, mais également pour les hublots des avions, des fusées ou d'autres engins qui requièrent une résistance accrue à la pression, à la température et aux impacts physiques. [76]

## 3.7 Normes de résistance industrielles

Comme dans plusieurs domaines scientifiques, il est facile de se perdre dans les multiples abréviations et nombres : UL752, UL Level 4, ASTM F1233, NIJ III-A, NIJ III, etc. En ce qui concerne les matériaux de sécurité, trois normes se démarquent, soit UL, NIJ et ASTM. Ces standards, faisant référence à trois organisations différentes, ne concernent pas nécessairement les mêmes éléments. De ce fait, il est important de bien les distinguer. Les standards UL, majoritairement utilisés et souvent obligatoires, permettent de classifier les différents matériaux de sécurité, comme des vitrages pare-balles, dans le milieu de la construction. Les classements NIJ sont, quant à eux, souvent retrouvés dans les éléments de protection individuelle, par exemple les vestes pare-balles, et ne sont pas nécessairement équivalents aux standards UL. Finalement, les standards ASTM sont utilisés majoritairement pour la comparaison de certains matériaux dans des applications diverses, comme leur résistance à certains objets ou à la chaleur. Étant donné que la classification UL est la plus commune dans le secteur des matériaux de sécurité, l'attention sera portée davantage sur celle-ci pour ce projet. Underwriter's Laboratory – UL est une organisation mondiale de certification de sécurité qui possède plus de 1 500 standards. Malgré ces nombreux standards, seulement le standard UL752 : « Standard for Bullet-Resisting Equipment » sera abordé ici. Il convient toutefois de préciser que l'expression « pare-balle » se réfère à des matériaux qui empêchent : la pénétration complète du projectile ou de son fragment, ainsi que la projection de fragments du matériau du côté protégé pouvant entraîner des blessures. Le standard UL 752 est représenté par dix niveaux de résistance. Les trois premiers niveaux sont linéaires, ainsi, si le matériau est jugé de niveau 3, il respecte également les critères des niveaux 1 et 2. Néanmoins, à partir du niveau 4, la linéarité n'est plus respectée. De ce fait, un matériau de niveau 7 ne respecte

pas nécessairement les critères du niveau 5. Les derniers niveaux (9-10) concernent uniquement des applications militaires ; les huit premiers niveaux seront donc favorisés au cours de ce projet (tableaux 3.3 et 3.4).

**Tableau 3.3 Désignation balistique des munitions avec les spécifications et les armes utilisées.**

| Classe | Armes | | | Munitions | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Type | Example | Type de canon | Désignation | Calibre | Description du projectile | Poids du projectile | Vélocité (m/s) | Énergie cinétique |
| **1** | Arme de poing | Colt 1911 Governement; Glock Model 17 | --- | UL-HG-A | 9mm Luger | FMJ, chemisage en cuivre avec noyau en plomb | 124 grains 8 g | 398 | 467,3 |
| **2** | Arme de poing | Smith & Wesson Model 19; Colt Python; Rugar Black Jawk | --- | UL-HG-B | .357 Magnum | JSP, pointe souple de plomb chemisé | 158 grains 10,2 g | 436 | 969,5 |
| **3** | Arme de poing | Smith & Wesson Model 29; Colt Anaconda, Ruger Red Hawk | --- | UL-HG-C | .44 Magnum | JHP, projectile de plomb à semi-gaz vérifié | 240 grains 15,6 g | 436 | 1482,7 |
| **4** | Carabine à verrou à répétition manuelle | Remington Model 700; Winchester Model 70; Savage Model Axis | Rayé | UL-RF-A | Calibre .30 (.30-06 Sringfield) | JSP, pointe souple de plomb chemisé (arme d'épaule) | 180 grains 11,7 g | 823 | 3962,4 |
| **5** | Carabine semi-automatique | [Niveau 4]; Military M-1A; Springfield M-1A | Rayé | UL-RF-B | 7,62 x 51 mm Calibre militaire | Projectile M80, NATO FMJ, chemisage en acier avec noyau en plomb (arme d'épaule) | 149 +0/-3 grains 9,7 +0/-0,2 g | 847 | 3479,4 |
| **6** | Pistolet Mitrailleur | H&K MP5; UZI; Ruger MP9; Colt 9m/m Carabine | Rayé | UL-HG-D | 9mm Luger | FMJ, chemisage en cuivre avec noyau en plomb | 124 grains 8 g | 448 | 802,8 |
| **7** | Fusil d'assaut | Colt AR-15 Style; Colt M-4; FN M-4; M-16 | Rayé | UL-RF-E | 5,56 mm (5,56 x 45 mm) | M193 FMJ BT, chemisage en cuivre avec noyau en plomb | 56 +0/-2 grains 3,6 +0/-0,1 g | 1033 | 1920,8 |
| **8** | Carabine semi-automatique et à répétition manuelle | [Niveau 4] Military M-14; Springfield-1A | Rayé | UL-RF-H | 7,62 mm (7,62 x 51 mm) Calibre militaire | Projectile M80, NATO FMJ, chemisage en acier avec noyau en plomb (arme d'épaule) | 149 +0/-3 grains 9,7 +0/-0,2g | 847 | 3479,4 |
| **9** | Carabine semi-automatique et à répétition manuelle | [Niveau 8]; M-1 Garand | Rayé | UL-RF-I | Calibre .30 (762 x 63 mm) | Projectile M2 perforant FMJ, noyau d'acier avec une pointe de plomb (arme d'épaule | 165,7 +0/-7 grains 10,8 +0/-0,5 g | 878 | 4162,8 |
| | | | | | | | | | |
| **10** | Carabine semi-automatique et à répétition manuelle | Military sniper rifle; Barrett M82 A1 (XM 107); Savage Model 10; Barrett Bolt Action | Rayé | UL-RF-J | Calibre.50 Calibre militaire | Projectile M33 FMJ avec noyau d'acier | 660 grains 42,7 g | 887 | 16797,5 |
| **Fusil à pompe** | Fusil à répétition manuelle à pompe | Remington Model 870; Mossberg Model 500; Berretta Model 1201 | Lisse | UL-SG-A | Calibre 12 | Winschester, ranger LE, 2-3/4 pouces, Foster-Slug (plomb) | 1 Oz. 437,5 grains 28,3 g | 366 | 1895,5 |
| **Fusil à pompe** | Fusil à répétition manuelle à pompe | [Fusil à pompe A]; Benelli Model M4; Benelli Model Super | Lisse | UL-SG-B | Calibre 12 | 12 plombs de taille 00 Buckshot | 650 grains 42 g | 366 | 2813,1 |

**Tableau 3.4 Restrictions des tests balistiques intérieurs avec les niveaux UL.**

| Classe | Désignation | Patron de tir | Quantité de chaque patron de tir | Conditionnement préalable au test balistique | Quantité minimum de tir | Quantité minimum d'échantillon |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | UL-HG-A | Patron de tir triangle (3 tirs) | 3 | Environnement contrôlé * | 18 | 3 |
| | | Patrons 2 tirs | 3 | | | |
| | | Tir avec bord non fixé | 3 | | | |
| **2** | UL-HG-B | Patron de tir triangle (3 tirs) | 3 | Environnement contrôlé * | 18 | 3 |
| | | Patrons 2 tirs | 3 | | | |
| | | Tir avec bord non fixé | 3 | | | |
| **3** | UL-HG-C | Patron de tir triangle (3 tirs) | 3 | Environnement contrôlé * | 18 | 3 |
| | | Patrons 2 tirs | 3 | | | |
| | | Tir avec bord non fixé | 3 | | | |
| **4** | UL-RF-A | Tir simple | 3 | Environnement contrôlé * | 6 | 3 |
| | | Tir avec bord non fixé | 3 | | | |
| **5** | UL-RF-B | Tir simple | 3 | Environnement contrôlé * | 6 | 3 |
| | | Tir avec bord non fixé | 3 | | | |
| **6** | UL-HG-D | Patron de dé (5 tirs) | 3 | Environnement contrôlé * | 15 | 3 |
| **7** | UL-RF-E | Patron de dé (5 tirs) | 3 | Environnement contrôlé * | 15 | 3 |
| **8** | UL-RF-H | Patron de dé (5 tirs) | 3 | Environnement contrôlé * | 15 | 3 |
| **9** | UL-RF-I | Tir simple | 3 | Environnement contrôlé * | 6 | 3 |
| | | Tir avec bord non fixé | 3 | | | |
| **10** | UL-RF-J | Tir simple | 3 | Environnement contrôlé * | 3 | 3 |
| **Tirs supplémentaires pour les niveaux 1-3** | UL-SG-A | Patron de tir triangle (3 tirs) | 3 | Environnement contrôlé * | 18 | 3 |
| | | Patrons 2 tirs | 3 | | | |
| | | Tir avec bord non fixé | 3 | | | |
| | UL-SG-B | Patron de tir triangle (3 tirs) | 3 | Environnement contrôlé * | 18 | 3 |
| | | Patrons 2 tirs | 3 | | | |
| | | Tir avec bord non fixé | 3 | | | |
| **Tirs supplémentaires pour les niveaux 4-5** | UL-SG-A | Patron de tir triangle (3 tirs) | 3 | Environnement contrôlé * | 12 | 3 |
| | | Patrons 2 tirs | 3 | | | |
| | | Tir avec bord non fixé | 3 | | | |
| | UL-SG-B | Patron de tir triangle (3 tirs) | 3 | Environnement contrôlé * | 12 | 3 |
| | | Patrons 2 tirs | 3 | | | |
| | | Tir avec bord non fixé | 3 | | | |

*Les échantillons doivent être conditionnés au moins 12 heures à (20,0 ± 5,6) °C et à une humidité de (50 ± 20)

# Chapitre 4 - Matériels et méthodes

La figure 4.1 fournit un aperçu des différentes techniques de traitement et d'analyse employées au cours de ce projet. Dans ce chapitre, chaque phase de la réalisation sera détaillée en profondeur.

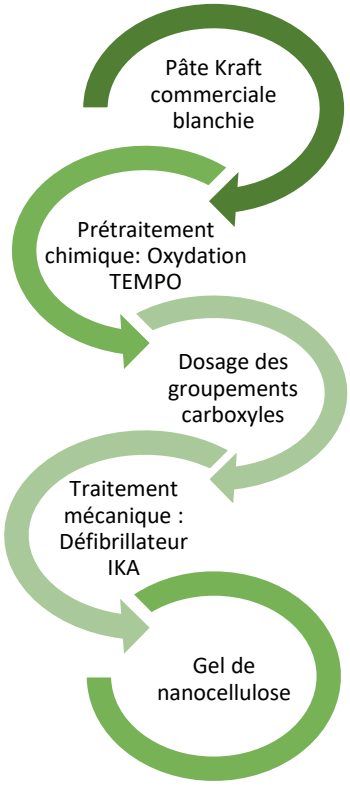



**Figure 4.1 Représentation du processus de fabrication du gel de nanocellulose**

## 4.1 Fabrication du gel de nanocellulose oxydé au TEMPO (TOCN)

Comme souligné au cours du chapitre précédent, l'oxydation TEMPO constitue la première étape du processus de fabrication du gel de nanocellulose. Néanmoins, avant de procéder, la source de cellulose doit être sélectionnée. Dans le cas de ce projet, la source choisie est la pâte kraft blanchie commerciale. Cette pâte particulière a été obtenue à partir de divers feuillus, soit 65 % d'érable, 25 % de bouleau et 10 % de peuplier. Dans la catégorie du bois, il est possible d'obtenir deux types de pâte kraft : feuillus et résineux. Ce projet a opté pour la pâte kraft de feuillus principalement en raison de son taux élevé

de cellulose (45 %), mais également grâce à sa faible teneur en lignine et en hémicellulose. De plus, contrairement à la pâte kraft de résineux, les fibres de bois dur (feuillus) ont une longueur moins importante, ce qui facilite leur défibrillation à l'échelle nanométrique. Ainsi, la pâte utilisée au cours de ce projet a été fabriquée à partir d'un procédé kraft et obtenue commercialement par le biais d'une entreprise située dans l'Est canadien.

### 4.1.1 Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium (NaOCl)

Le processus d'oxydation TEMPO repose sur le couple NaOCl/NaBr, comme mentionné dans la section 3.2.2.3. Lors de la réaction, l'hypochlorite de sodium (NaOCl) doit être présent en excès. Par conséquent, avant d'entamer le processus d'oxydation, il est nécessaire de procéder à un dosage de la solution commerciale d'hypochlorite de sodium. Cette méthode effectuée par le biais d'un dosage en retour permet d'obtenir la quantité nécessaire à ajouter lors de la réaction d'oxydation. Le protocole employé est celui mis en place précédemment par notre groupe de recherche. La solution d'hypochlorite de sodium utilisée lors de ce projet est une solution commerciale à 12 % de la compagnie LAVO.

Ce dosage comprend deux étapes :

En premier lieu, les ions hypochlorite $ClO^-$ oxydent les ions iodure $I^-$ présents en excès en milieu faiblement acide en suivant la réaction suivante :

$ClO^-_{(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^- = Cl^-_{(aq)} + H_2O$

$2\ I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\ e^-$

Réaction globale: $ClO^-_{(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} + 2\ I^-_{(aq)} = Cl^-_{(aq)} + I_{2(aq)} + H_2O$ (1)

Cette première réaction provoque la coloration brune de la solution constituée des diverses solutions suivantes :

- 1 ml d'une solution d'acide sulfurique ($H_2SO_4$) concentrée à 20%
- 5 ml d'une solution d'iodure de potassium (KI) concentrée à 10%
- 10 ml d'une solution d'hypochlorite de sodium commercial (NaOCl) diluée à 1,2%

En deuxième lieu, le diiode ($I_2$) formé lors de la première étape est titré par les ions thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) en solution, selon la réaction suivante :

$I_{2(aq)} + 2\ e^- = 2\ I^-_{(aq)}$

$2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\ e^-$

Réaction globale: $I_{2(aq)} + 2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = 2\ I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$ (2)

Ce titrage complète le dosage en ramenant la solution à une coloration transparente. Une solution de thiosulfate précise à 0,1N est utilisée en tant que titrant lors de ce dosage. Étant donné que ce dosage permet d'obtenir la quantité de diiode formé, il est nécessaire d'utiliser la formule suivante pour obtenir celle des ions hypochlorite ($ClO^-$) :

**Éq. 4.1** $$[\boldsymbol{ClO^-}]_{\boldsymbol{Initiale}} = \left(\left[\boldsymbol{S_2O_3^{2-}}\right] \cdot \boldsymbol{V_{éq.}}\right)/\left(\boldsymbol{2} \cdot \boldsymbol{V_{javel}}\right)$$

Il faut néanmoins prendre en compte le facteur de dilution (10/100) ainsi que le facteur de conversion mol/L en mmol/L. De ce fait, la valeur obtenue doit être multipliée par 10 000. Le dosage est fait en quadricata afin d'assurer la reproductibilité des résultats.

Puisqu'ici, il faut obtenir le volume d'hypochlorite de sodium à ajouter lors de l'oxydation, une seconde équation est nécessaire :

La quantité d'hypochlorite de sodium nécessaire est de 540,00 mmol pour un volume maximal de 3L ($V_{tot.}$), ce qui équivaut à une concentration de 18 mmol/L($[ClO^-]_{finale}$).

**Éq. 4.2** $$\boldsymbol{V_{javel}} = ([\boldsymbol{ClO^-}]_{\boldsymbol{finale}} \cdot \boldsymbol{V_{tot.}})/[\boldsymbol{ClO^-}]_{\boldsymbol{initiale}}$$

Le volume est obtenu en litres, donc un facteur de conversion de 1000 doit être pris en compte afin d'obtenir un volume en millilitres.

### 4.1.2 Prétraitement chimique : Oxydation TEMPO

L'objectif principal de l'oxydation TEMPO est la conversion des groupements hydroxyles primaires (-OH) en groupements carboxylates (-COOH). Cette conversion est importante, car elle facilite le processus de défibrillation grâce à un phénomène de répulsion de charge. En effet, les charges négatives des ions carboxylates (COO-) se repoussent entre elles, facilitant ainsi l'individualisation des microfibrilles. Le protocole suivi[16,17,86] vient comme suit :

- Un échantillon de 30 g de pâte kraft blanchie commerciale est mis en suspension aqueuse dans 2 L d'eau déminéralisée pendant 24 h, puis désintégré pendant 5 minutes dans un réacteur cylindrique.
- Par la suite, 1,875 g de 4-acétamido-TEMPO et 4,69 g de bromure de sodium (NaBr) sont pesés précisément, puis ajoutés sous agitation à la pâte désintégrée en suspension (début du temps d'oxydation de 2 h).
- La solution d'NaOCl est ajoutée à l'aide d'une ampoule à addition (18 mmol/g, section 4.1.1) pendant les 30 premières minutes de la réaction.
- Afin de maintenir la réaction à un pH de 10,25, un contrôleur de pH reliant des pompes doseuses à des solutions tampons d'hydroxyde de sodium (0,5 M) et d'acide chlorhydrique (HCl) (0,5 M) est utilisées pour toute la durée de la réaction.
- Pour arrêter la réaction et neutraliser l'excès d'hypochlorite de sodium, 75 ml de peroxyde d'hydrogène (30 %) sont ajoutés à la solution sous agitation.
- La pâte oxydée est ensuite filtrée sur Büchner, puis lavée à trois reprises avec 2 L d'eau déminéralisée.
- La pâte oxydée et lavée est mise en sac pour être conservée dans une chambre froide à 4 °C jusqu'à utilisation ultérieure.

### 4.1.3 Dosage des groupements carboxylates

Le dosage est réalisé grâce à une unité de dosage titrateur 765 Dosimat™ de Metrohm™ couplée à un conductimètre Thermo Orion™ modèle 150™(fig.4.2).



**Figure 4.2 Montage utilisé lors du titrage conductimétrique**

Avant de procéder au dosage, 3 g de pâte oxydée et sèche sont soumis à une série de lavages à base d'acide chlorhydrique (0,1 M) et d'eau déminéralisée afin de la protoner. La pâte lavée et filtrée est ensuite mise en suspension dans 450 ml d'eau déminéralisée sous agitation, puis les solutions suivantes sont ajoutées :

- 1 ml d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) concentrée à 0,45 M
- 10 ml d'une solution de dosage d'acide chlorhydrique concentrée à 0,1 N

Une solution d'hydroxyde de sodium standardisée (0,1 N) est utilisée en tant que titrant pour ce dosage. Pour toute la durée de l'analyse, la solution est soumise à un flux constant d'azote. L'acquisition et le traitement des données se fait à partir d'un logiciel maison. Celui-ci permet d'obtenir la courbe de dosage représentée dans la figure 4.3 et de définir le volume consommé au plateau à l'aide de l'équation 4.3.

**Éq. 4.3**

$$\boldsymbol{X = \frac{[NaOH]\cdot(V_2 - V_1)}{m_{sec}}}$$

$$X = Taux\ de\ carboxylates\ (mmol/kg)$$

$$[NaOH] = Concentration\ de\ la\ solution\ titrante\ (mmol/L)$$

$$V_1 = Volume\ équivalent\ 1\ (point\ d'intersection\ 1)(L)$$

$$V_2 = Volume\ équivalent\ 2\ (point\ d'intersection\ 2)(L)$$

$$m_{sec} = Masse\ de\ pâte\ sèche\ dosée\ (kg)$$

Ce titrage peut être séparé en trois sections : la neutralisation de l'acide (droite descendante), le dosage des groupes carboxylates en solution (plateau) et l'excès d'hydroxyde de sodium (droite ascendante).

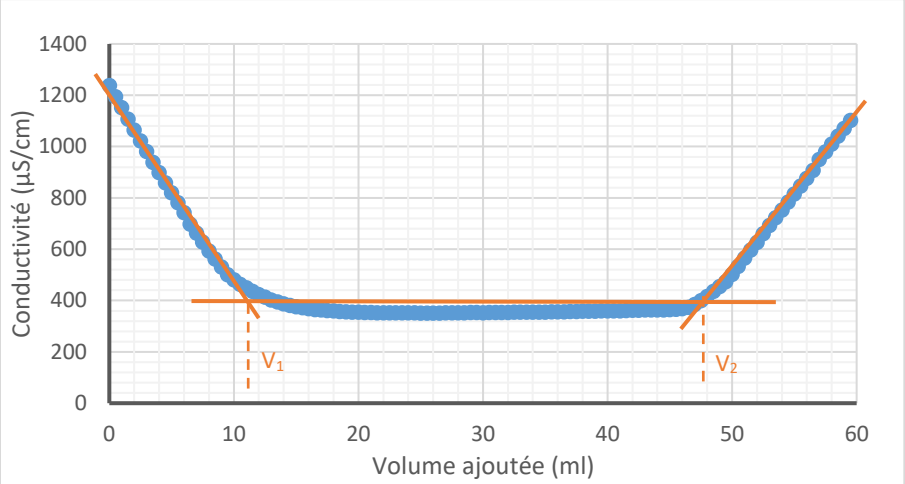



**Figure 4.3 Représentation graphique du titrage conductimétrique**

Après le titrage, la solution de dosage employée est filtrée sur Büchner, puis son poids est noté ($m_{humide}$). La pâte obtenue est ensuite placée dans une étuve à 110 °C pendant 24 h. Une fois cette période passée, celle-ci est pesée de nouveau afin d'obtenir la masse réelle sèche ($m_{sec}$). Cette masse est par la suite intégrée dans le logiciel de traitement de données pour déterminer la concentration en groupements carboxylates. Outre la détermination de ce taux, il est également possible de calculer la siccité, c.-à-d. la teneur en eau, à partir de ces données massiques. L'équation 4.4 illustre le calcul permettant d'obtenir cette teneur en eau.

**Éq. 4.4**
$$\boldsymbol{Siccité = 100 - \left(\frac{(m_{humide} - m_{sec}}{m_{humide}} \times 100\right)}$$

Ce calcul est indispensable pour l'étape suivante, car son résultat permet de déterminer la quantité de pâte sèche nécessaire pour le traitement mécanique.

### 4.1.4 Traitement mécanique

Ce type de traitement est essentiel à l'obtention des nanofibrilles de cellulose, qui sont encore à l'échelle micrométrique. Au cours de ce projet, la défibrillation des fibres a été réalisée à partir d'un homogénéisateur MK 2000/4™ (fig. 4.4). Cet appareil, appartenant à la compagnie américaine IKA Works™, utilise des forces de cisaillement pour désintégrer les fibres. Celui-ci fonctionne en symbiose avec une pompe à engrenage tournant à 30 rpm et permettant de faire circuler la suspension aqueuse dans tout le

système. Cette suspension contient 50 g de pâte sèche, diluée à une concentration de 2,5 %. Considérant l'échauffement mécanique de ce processus et pour maintenir la température pendant la désintégration, un tube de réfrigération à bulle est ajouté à la fin du système en vue de refroidir la suspension aqueuse avant son retour dans le réservoir.

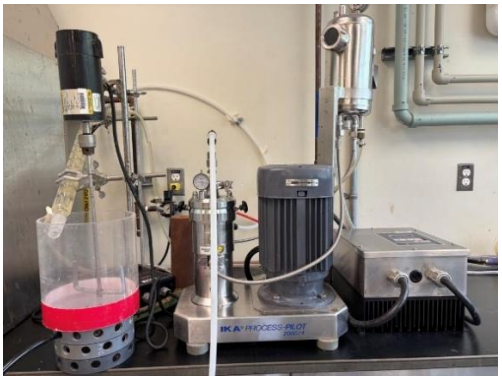


**Figure 4.4 Système de défibrillation IKA**

Comme plusieurs traitements mécaniques, celui-ci nécessite plusieurs passages avant d'obtenir la concentration et la consistance désirées, soit une heure de recirculation sous une fréquence de 60 Hz, soit à sa vitesse de rotation maximale de 3600 rpm.

## 4.2 Modification des nanofibrilles de cellulose oxydée

Suite à l'obtention du gel de nanocellulose, il est désormais possible d'entamer le processus de modification de surface. Le greffage réalisé (fig. 4.5) consiste en deux grandes étapes : le greffage du méthacrylate de glycidyle (GMA) assisté d'ultrasons, puis la plastification de la nanocellulose à l'aide du glycérol.

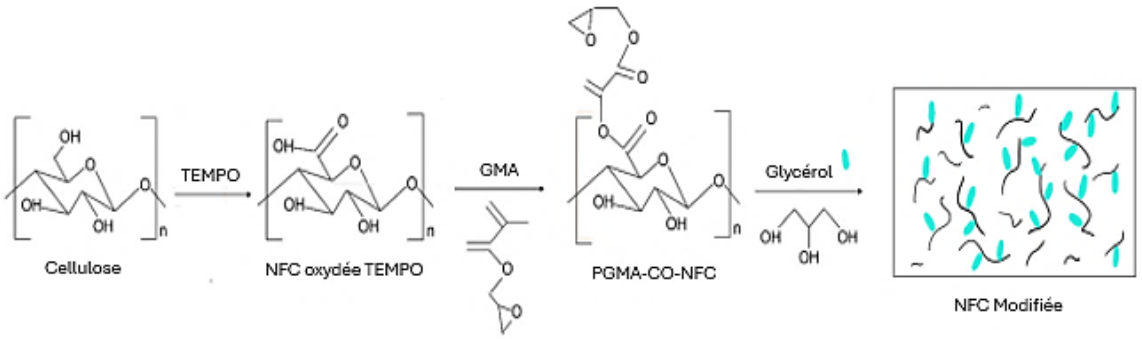



**Figure 4.5 Représentation de la réaction chimique de modification de surface (reproduit et traduit de Lassoued, 2020)[17]**

Au cours de cette réaction, les groupements carboxylates font office de sites de greffage pour le GMA. Celui-ci est ajouté afin d'améliorer les propriétés mécaniques de la nanocellulose, telles qu'étudiées par notre groupe de recherche, plus précisément par Mariem Lassoued, MScA.[86,87]. Le glycérol, quant à lui, agit comme un agent plastifiant en réduisant les tensions internes responsables du retrait du film. Il permet donc de conserver les dimensions initiales du film après le séchage.

### 4.2.1 Modification de surface par ultrasonication

La modification par ultrasonication a été réalisée dans un bain ultrasonique modèle 50-26-525 de la compagnie américaine Ultrasonic Power Corporation (UPC). Celui-ci est accompagné d'un générateur multifréquence modèle 5300 de la même compagnie, possédant un contrôle manuel de la modulation allant de 300 Hz à 1000 Hz ainsi qu'un contrôle de l'intensité (250 W, 500 W, 750 W, 1000 W). Les générateurs utilisés lors de ce projet possèdent des fréquences respectives de 40 kHz et 170 kHz (fig.4.6).

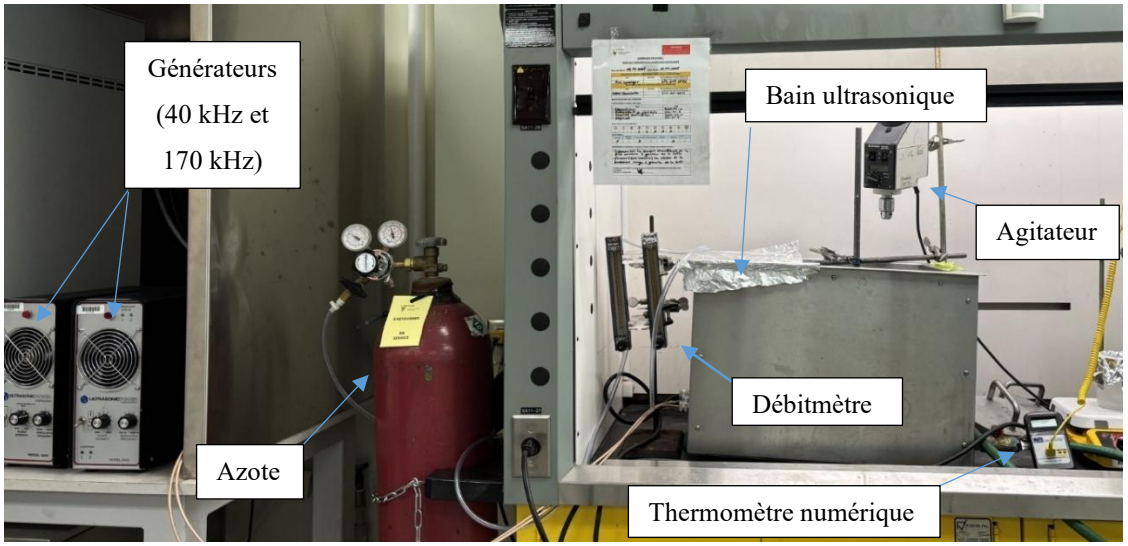



**Figure 4.6 Description du montage d'ultrasonication et de ses composantes**

Le protocole suivi, mis en place par Mariem Lassoued[86,87], a été adapté afin d'inclure les ultrasons. De ce fait, la nouvelle procédure est la suivante :

- Un échantillon de 200 ml de TOCN à 0,9 % est placé dans le bain ultrasonique à l'aide d'un support à bécher, puis une quantité prédéterminée de persulfate d'ammonium (APS) est ajoutée au gel à 40 °C et mélangée vigoureusement sous atmosphère d'azote (40-50 ml/min).
- La modulation du générateur est fixée à 300 Hz et l'intensité a une valeur prédéterminée (500 W), puis les ultrasons sont activés pendant 1 h.
- Des cycles d'intervalles de temps sont réalisés lors de la modification afin de maintenir la température à 40 °C car les ultrasons échauffent la solution. Le premier cycle peut atteindre jusqu'à 60 min., alors que les cycles suivants sont limités à 20 min. Cette asymétrie s'explique par la température initialement très basse de la solution (4°C). À mesure que la solution est soumise aux ultrasons, sa température augmente progressivement et devient plus difficile à stabiliser, d'où la nécessité de réduire la durée des cycles subséquents.

| *Cycle* | *Ouvert* | *Éteint* |
|---|---|---|
| *1* | 60 min. | 20 min. |
| *2* | 20 min. | 20 min. |
| *3* | 20 min. | 20 min. |
| *4* | 20 min. | --- |
| *Temps total* | 120 min. / 2h | 60 min. / 1 h |

- À la fin du premier cycle e, 4,5 ml de GMA sont ajoutés à la solution sous une température moyenne de 40°C, puis les cycles sont ensuite repris jusqu'à un temps total d'exposition de 2h. La solution est ensuite retirée du bain ultrasonique et la

réaction se poursuit sur plaque chauffante, sous agitation vigoureuse, pendant 48h à compter de l'ajout du GMA.
- Après 48 h, 0,5 ml de glycérol est ajouté à 70 °C, puis mélangé pendant 5 h.
- Lorsque le temps est écoulé, la solution est refroidie, puis conservée à 4 °C.

## 4.3 Fabrication des intercalaires

Après la modification de surface, le gel de nanocellulose peut être séché pour former les intercalaires. Néanmoins, avant de passer à cette étape, il est important de choisir judicieusement la méthode de fabrication. En effet, étant donné la présence de solvants inflammables, le processus de séchage doit être réalisé dans un équipement spécifique. De fait, trois procédés de séchage ont été étudiés par notre groupe de recherche : par mélange, par couchage et par assemblage, avec chacun un ratio de TOCN-co-PVB de 1:1. Dans le cas de ce projet, seules les méthodes par couchage et par assemblage ont été explorées considérant leur succès passé. En effet, le mélange complet des polymères ne permet pas d'atteindre les objectifs en termes de propriétés optiques.

*Par couchage*

Cette méthode, utilisée par Mariem Lassoued, MScA, et adaptée au projet, implique des séchages multiples afin de créer un film uniforme. Le processus débute avec le séchage dans un four anti-explosion d'une solution de co-PVB et d'éthanol anhydre 95 % à 40 °C sous 90 mbar de pression pendant 14 h. Une fois la première couche sèche, le processus est répété pour une couche de gel TOCN, cette fois à 30 °C sous 90 mbar de pression et pour une durée de 24 h à 48 h. Le film est finalement complété avec l'ajout d'une dernière couche de co-PVB séchée aux mêmes conditions initiales.

*Par assemblage*

Lors de cette méthode, les films de TOCN et de co-PVB sont fabriqués de manière individuelle, puis assemblés lors du laminage des vitrages. De fait, le TOCN en suspension aqueuse est versé dans un moule d'aluminium et séché dans une étuve à air forcé (~23 °C) pendant 24 h. À l'opposé, le co-PVB est séché à 30 °C pendant 48 h sous 90 mbar de pression dans le four anti-explosion. Après le séchage complet des films, ceux-ci peuvent être laminés aux feuilles de verre (section 4.4).

Lors de ce projet, la méthode par couchage a été conservée, car celle-ci, quoique plus chronophage, permet d'obtenir un film plus uniforme et plus transparent.

### 4.3.1 Séchage des intercalaires

Avec la présence de solvants inflammables, le protocole de séchage a été adapté afin d'utiliser l'étuve sous vide pour solvants inflammables modèle VDL 115 de la compagnie allemande BINDER (fig. 4.7), qui propose une fonctionnalité de rinçage cyclique permettant de réguler la pression et d'éliminer les solvants volatils.



**Figure 4.7 Étuve sous vide pour solvant inflammable modèle VDL 115 BINDER™**

## 4.4 Assemblage des vitraux

La lamination des vitraux a été réalisée à l'aide d'une presse hydraulique WABASH série Vantage modèle V50H-24-BCLPX (fig. 4.8). Cette presse complètement automatisée, comprenant des plateaux chauffants de 60 cm x 60 cm, peut atteindre une pression de 50 tonnes et des températures allant jusqu'à 500 °F (260 °C). Au cours de ce processus de lamination, les échantillons assemblés sont placés entre deux plaquettes métalliques, puis pressés à 110 °C sous 2 tonnes de pression pendant 30 minutes, reprenant ainsi les conditions de lamination de Chloé Maury, PhD.




**Figure 4.8 Presse hydraulique WABASH série Vantage modèle V50H-24-BCLPX**

## 4.5 Caractérisation des intercalaires

Étant donné qu'une adaptation au protocole de fabrication des intercalaires a été introduite dans le cadre de ce projet, il était essentiel de valider l'effet de ces modifications et d'assurer la comparabilité avec les travaux antérieurs, notamment ceux de Mariem Lassoued, M.Sc.A. Dans cette optique, et compte tenu des ressources expérimentales à disposition, certaines analyses essentielles à l'évaluation des propriétés mécaniques des intercalaires ont été priorisées.

### 4.5.1 Biréfringence

Les mesures de biréfringence ont été réalisées à l'aide d'un microscope polarisant ECLIPSE Ci-POL doté d'une optique CFI60 de la compagnie Nikon, avec un compensateur de Berek modèle 11149 de la compagnie Nichika Corporation (fig. 4.9)

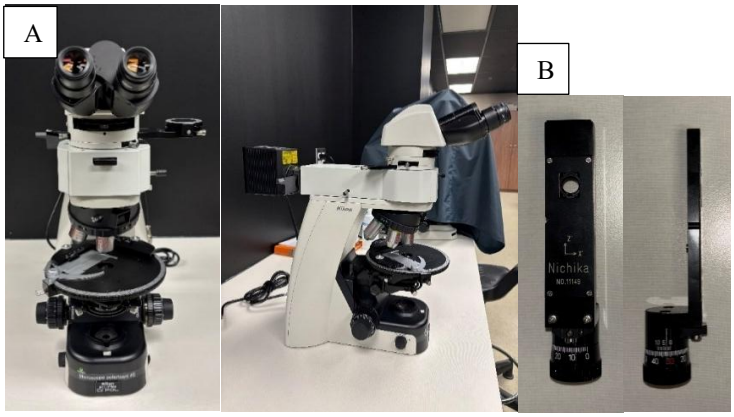



**Figure 4.9 Microscope polarisant Eclipse Ci-POL (A), Compensateur de Berek (B)**

La mesure de biréfringence peut être séparée en cinq grandes étapes :

*1 - Préparation de l'échantillon*

Un échantillon de TOCN en suspension aqueuse est d'abord préparé sur une lame de microscopie. Une suspension aqueuse diluée est fortement recommandée afin d'isoler les fibres entre elles.

*2 - Mesure de l'épaisseur (e)*

L'épaisseur de la fibre (e) est mesurée en micromètres (µm) à l'aide d'une réglette intégrée à l'objectif oculaire.

*3 - Détermination du signe +/-*

En premier lieu, le filtre 1/4 λ (546 nm) est ajouté. Lorsque la fibre est placée en direction nord-est dans les cadrans de l'objectif, la couleur bleue (+) ou orange (-) indique le signe de la mesure.

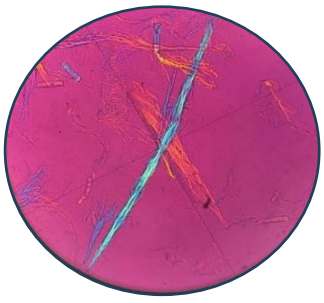


**Figure 4.10 Représentation visuelle de la détermination du signe (biréfringence positive)**

*4 - Détermination du retard (r)*

Une fois que le signe est déterminé, la fibre est placée en position positive, puis le compensateur est placé au-dessus de l'objectif et ajusté au milieu de l'échelle (30). Lorsque les valeurs du compensateur (0-60) varient, la fibre prend les couleurs de l'arc-en-ciel (biréfringence). À l'aide de la roulette du compensateur, les valeurs sont variées jusqu'à l'obtention d'une fibre noire au centre. La valeur entre 30 et 60 correspond à la variable a, tandis que la valeur entre 0 et 30 correspond à la variable b.

La formule suivante est ensuite utilisée afin de déterminer la valeur i

**Éq. 4.5** $$\boldsymbol{i = \frac{(a-b)}{2}}$$

Cette valeur i est ensuite recherchée dans une table (annexe 1) afin d'obtenir le facteur 10 000 *f(i)*, permettant de calculer le retard (r) (Éq. 4.6):

**Éq. 4.6** $$\boldsymbol{r = 10\,000\, f(i) \cdot 0,791}$$

*5 - Calcul de la valeur de biréfringence*

Une fois le retard calculé, la valeur de biréfringence est obtenue à partir de cette formule :

**Éq. 4.7** $$\boldsymbol{Biréfringence = \frac{r}{(1000 \cdot e)}}$$

Où r représente le retard obtenu à l'étape précédente et e l'épaisseur en µm mesurée à l'étape 2. Finalement, le signe déterminé plus tôt est ajouté à la mesure, afin de compléter celle-ci

### 4.5.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La vérification du greffage du méthacrylate de glycidyle (GMA) et de l'uniformité des films a été effectuée à l'aide d'un spectroscope Nicolet™ IS10™ de la compagnie ThermoScientific™ équipé d'un diamant ATR (*Attenuated Total Reflectance*) de haute performance (fig. 4.11).




**Figure 4.11 Spectromètre Nicolet™ IS10™ de Thermo Scientific™**

En ce qui a trait à ce type d'analyse de surface, aucune préparation d'échantillon n'est nécessaire. Similaire à la spectroscopie IR, l'analyse FTIR étudie l'absorption d'une source de lumière sur un échantillon. Alors que la spectroscopie IR analyse individuellement chaque fréquence de la lumière infrarouge, la spectroscopie FTIR analyse chaque longueur d'onde au cours d'une seule analyse grâce à un interféromètre. En raison de sa complexité, l'ensemble de données résultant nécessite une opération mathématique, appelée transformée de Fourier. Cette opération permet d'obtenir le spectre d'absorption ou de transmission FTIR tel que connu. Lors de ce projet, les spectres obtenus ont été acquis entre 600 et 4000 $cm^{-1}$ à une résolution de 4 $cm^{-1}$.

### 4.5.3 Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique, mieux connue par son nom anglophone *ThermoGravimetric Analysis (TGA)*, est une technique d'analyse thermique mesurant la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon est d'abord placé dans une coupelle en céramique dans laquelle il sera pesé de façon précise, puis, sous une atmosphère inerte (Azote UHP 5.0) ou normale (Air ultrazéro), l'échantillon est déplacé dans un élément chauffant faisant office de four. Lors de ce projet, un analyseur thermogravimétrique (TGA) modèle 8000 avec un échantillonneur automatique de la compagnie Perkin Elmer™ a été utilisé (fig. 4.12).

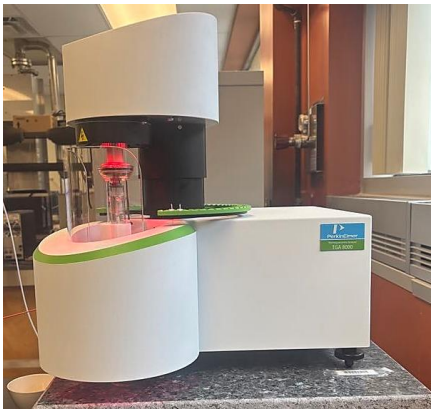


**Figure 4.12 Analyseur thermogravimétrique (TGA) modèle 8000 de PerkinElmer™**

Le programme de température sélectionné lors des analyses peut être séparé en deux grandes phases : l'évaporation de l'eau et la décomposition de l'analyte. Lors de la première phase, les échantillons sont chauffés de 50 à 575 °C à un taux de 5 °C/min, puis le taux passe à 10 °C/min. lors de la deuxième phase entre 575 et 900 °C. Tout au long des analyses, le débit d'azote UHP et d'air Ultra Zéro est maintenu à 20 ml/min. Ces gaz sont alternés selon le type d'analyse désirée : combustion ou pyrolyse. En effet, sous un débit d'air Ultra Zéro, une combustion se produit, tandis que sous azote, il est davantage question de pyrolyse. Ce changement de gaz permet donc d'étudier différentes transformations thermiques au sein d'un même matériau.

### 4.5.4 Test de traction

Les analyses de la résistance à la rupture ont été réalisées à l'aide d'un appareil de traction Instron™ modèle 4201, possédant une cellule de force de 500 N (fig. 4.13). Une analyse de résistance consiste en l'application d'une force verticale aux deux extrémités d'un échantillon afin d'analyser sa résistance à la traction. L'échantillon, sous forme de « dog bone », est placé entre deux pinces à une distance prédéterminée, puis est soumis à une force à une vitesse de 10 mm/min jusqu'à sa rupture. La forme particulière de l'échantillon permet de contrôler la localisation de la rupture. Les données sont ensuite récupérées et interprétées par le logiciel de l'appareil Instron Bluehill, permettant d'obtenir un rapport complet de l'analyse. Le protocole d'analyse a été établi selon la norme ASTM D 828-97.

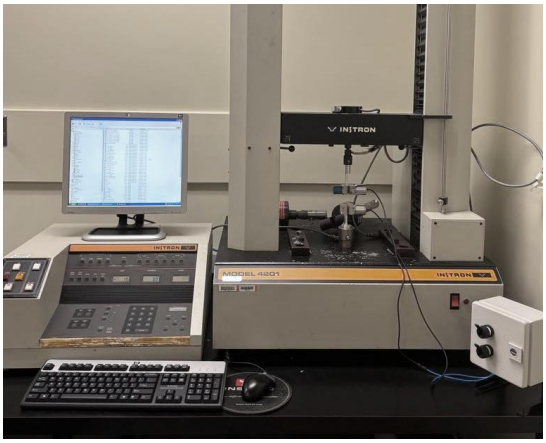



**Figure 4.13 Appareil de traction Instron$^{TM}$ modèle 4201**

### 4.5.5 Analyse de la transmission de lumière

L'analyse de la transmission de lumière des films et des vitrages a été réalisée à l'aide du Tint Meter Inspector$^{TM}$ modèle 200 (fig.4.14). Ce type d'appareil est utilisé par les forces de l'ordre afin de vérifier la conformité des vitres teintées au pays. Au Québec, un minimum de 70 % de la lumière doit traverser les vitres d'un véhicule selon la Société de l'Assurance Automobile du Québec (SAAQ). De ce fait, comme établi par notre groupe de recherche, ce palier a été utilisé comme référence à atteindre lors de nos expériences.




**Figure 4.14 Appareil Tint Meter InspectorTM modèle 200**

L'appareil est constitué d'un transmetteur et d'un récepteur alignés par des aimants. Ces deux constituants sont d'abord alignés afin de permettre à l'appareil de faire la calibration automatique à 100 %, puis l'analyte (composite ou vitre) est placé entre les aimants et la mesure est affichée instantanément sur le lecteur.

## 4.6 Analyse de la résistance des vitrages

Pour ce qui est des vitrages, l'étude de la résistance a été basée sur trois techniques : le test de flexion 3 points, l'analyse par puits de chute et les essais balistiques. Ces trois méthodes d'analyse peuvent être séparées selon deux catégories : les tests statiques et dynamiques. L'étude de la résistance est entamée par un test statique, soit le test de flexion 3 points, puis est poursuivie avec les tests dynamiques comprenant l'analyse par puits de chute (basse vitesse) et les essais balistiques (haute vitesse).

### 4.6.1 Résistance à la flexion

La résistance à la flexion est déterminée en plaçant un échantillon sur des appuis inférieurs et en appliquant une force de compression de plus en plus grande avec un appui supérieur au centre de l'échantillon jusqu'à la rupture de celui-ci. Telle qu'utilisée par notre groupe de recherche, la norme ASTM D 790-03 spécifique aux laminés de verre a été respectée lors de ce projet. En effet, cette norme spécifie que les dimensions du montage sont déterminées selon l'épaisseur de l'échantillon. Il est à noter que le montage a déjà été établi par notre groupe de recherche (fig. 4.15).

Les échantillons ont été testés à l'aide de l'appareil Instron 4201™ avec une cellule de force de 5 kN. L'ensemble des échantillons unicouches a été étudié à l'aide de cet appareil, toutefois certains échantillons multicouches ont atteint la limite de celui-ci. L'appareil Instron LM-U150™ équipé d'une cellule de force de 50 kN a donc été utilisé pour la suite des expériences. Le montage pour cet appareil a également été adapté selon la norme ASTM D 790-03. Les données sont ensuite visualisées, puis extraites à l'aide du logiciel BlueHill™.

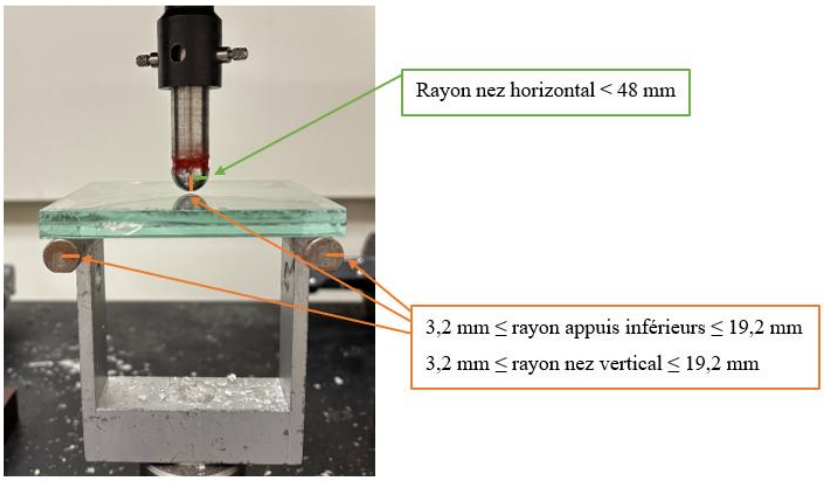



**Figure 4.15 Montage des essais de flexion 3 points selon la norme ASTM D 790-03**

### 4.6.2 Test de puits de chute

La première partie des essais dynamiques a été réalisée avec l'appareil Instron CEAST 9350$^{TM}$ équipé de trois plateaux de 5 kg et d'un plateau de 0,5 kg, s'ajoutant à la masse de la structure (9,3 kg) et de l'impacteur (1,2 kg) pour atteindre une masse totale de 21 kg. L'appareil, d'une capacité de 90 kN, comprenait un support d'échantillon circulaire d'un diamètre de 76 mm (fig.4.16).

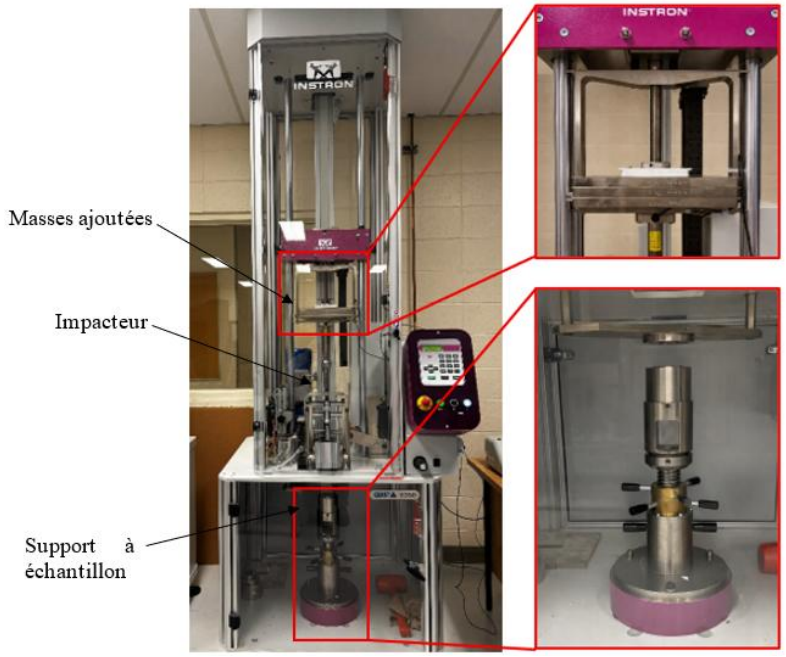



**Figure 4.16 Appareil Instron CEAST 9350$^{TM}$**

Les tests ont été réalisés à la hauteur maximale de l'appareil, soit 1,10 m, permettant d'atteindre une vitesse maximale de 4,64 m/s et une énergie de 226 J. Lors des essais de puits de chute, l'impacteur est élevé jusqu'à la hauteur voulue, puis celui-ci est relâché pour finalement entrer en contact avec l'échantillon placé dans la partie inférieure de l'appareil (fig.4.16). Les données brutes sont ensuite représentées visuellement avec le logiciel de l'appareil, sous forme de graphique.

### 4.6.3 Essais balistiques

La seconde partie de l'étude dynamique comprenait des essais balistiques réalisés en collaboration avec le Laboratoire de Science Judiciaire et de Médecine Légale (LSJML) de Montréal. La méthodologie utilisée lors des tests a été inspirée des essais balistiques effectués par Chloé Maury, PhD. En effet, les énergies à atteindre pour ces essais étaient de 226 J et 400 J, correspondant respectivement à l'énergie absorbée mesurée lors des travaux antérieurs et à celle obtenue dans le cadre de l'étude actuelle. Ces valeurs d'énergie font office de référence, car elles correspondent aux valeurs d'énergie cinétique obtenues lors des essais de puits de chute. En tenant compte de ces énergies, une combinaison arme-munition a été recherchée pour permettre d'atteindre ces valeurs. Dans cette optique, un revolver Smith & Wesson (canon de 151 mm) a été choisi pour les essais. Celui-ci, installé sur un support prévu à cet effet, est placé à 4,6 m de la cible, correspondant à la distance de tir des armes de poing (16 à 64 grains) selon la norme ASTM E3062 (fig. 4.17).

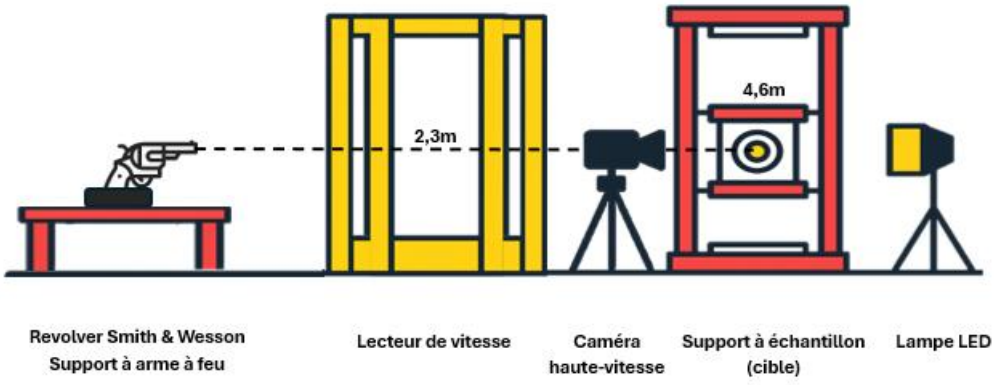



**Figure 4.17 Montage complet des essais balistiques**

Ce revolver a été choisi, car il permettait d'atteindre une vitesse approximative de 324 m/s avec un projectile de 6,38 grains, ce qui correspond à une énergie moyenne à la bouche du canon de 400 J. Une caméra haute vitesse modèle TMX6410™ est ensuite placée entre le lecteur de vitesse et le support à échantillon pour capter l'impact sur la face avant (fig. 4.18). Une munition Remington UMC™ de calibre .38 spécial +P a été sélectionnée pour cette étude, toutefois celle-ci a été rechargée avec un projectile extrait d'une munition .38 Special CCI, afin de conserver le même type de projectile utilisé lors des essais précédents, soit un projectile *Full Metal Jacket* (FMJ) de 125 grains. La vitesse affichée après chaque test est notée, puis les vidéos obtenues avec la caméra haute vitesse sont récupérées et analysées à l'aide du logiciel Phantom Camera Control$^{TM}$ (PCC).




**Figure 4.18 Photographie du montage réel, I) Vue frontale de la distance de tir de 4,6 m, II) Arme à feu sur son support calibré à 0°, III) Vue latérale du montage, IV) Caméra haute vitesse et support à échantillon**

### 4.6.4 Notions de balistique

Avant de passer au prochain chapitre, quelques notions de balistique[88] seront nécessaires pour la compréhension de certains résultats. En effet, la balistique, quoique communément appelée par ce nom, est divisible en quatre sous-catégories : la balistique intérieure, intermédiaire, extérieure et terminale. Chaque type porte sur un moment particulier lors d'un tir. La balistique intérieure, par exemple, décrit le processus qui a lieu à l'intérieur

de l'arme lors du tir, soit lorsque le percuteur frappe la capsule d'amorce à la sortie du projectile du canon. La balistique intermédiaire, quant à elle, régit les divers phénomènes qui se produisent à la sortie du projectile à la bouche du canon. De fait, ce type de balistique traite également de l'influence exercée par l'arme à feu et les gaz de pyrolyse sur le projectile. Un canon rayé, par exemple, entraîne mécaniquement une rotation gyroscopique du projectile. En général, cette phase permet surtout de comprendre et d'analyser le comportement du projectile sous l'influence des gaz. Dans ce sens, la balistique extérieure décrit la trajectoire du projectile, ainsi que son mouvement jusqu'à l'impact. Lors de l'étude de ces phénomènes, il est toutefois essentiel de disposer de certaines données. En effet, pour évaluer la trajectoire, par exemple, la vitesse est une donnée importante. La masse et la forme du projectile ne sont pas à négliger également.

Finalement, la balistique terminale porte sur l'impact, plus précisément sur la pénétration du projectile et son comportement dans le matériau. Ce moment lors du tir sera celui le plus étudié au cours de ces travaux. Lors d'essais balistiques, il est vrai que la densité du projectile, sa dureté et même sa géométrie peuvent influencer la capacité balistique lors de l'impact, toutefois il est également nécessaire de prendre en compte les propriétés intrinsèques du matériau. En effet, dans le cadre de ce projet, la cible sera un assemblage de feuilles de verre. Le comportement de cassure de ce type de matériau est ici déterminant pour les propriétés de perforation. De fait, alors que les autres matériaux durs sont dictés par la densité d'énergie (ED), les matériaux vitreux sont surtout influencés par les lignes de fracture. Celles-ci se propagent à très grande vitesse (milliers de m/s), largement supérieure à celle du projectile. Ces lignes se déplacent si rapidement qu'elles passent devant le projectile, si bien que celui-ci ne rencontre que du verre brisé lors de la pénétration[88]. Le verre peut être renforcé en ajoutant des couches multiples ou des intercalaires plastiques, toutefois, ce phénomène affecte grandement le pouvoir d'arrêt du verre. Les matériaux durs, comme le verre, peuvent être soumis à divers mécanismes de pénétration, dont le modèle de l'emporte-pièce, le modèle d'extrusion et le tir à travers des couches fines. Le tir à travers des couches fines sera le mécanisme étudié au cours de ces essais. L'étude s'appuie sur l'analyse du cône de fracture correspondant au plus grand diamètre des fractures concentriques, ainsi que de la profondeur de pénétration, qui représente la déformation du vitrage sous l'onde de choc du projectile[89]. Le coefficient

de Johnson, ou facteur d'endommagement de Johnson, sera également discuté au cours de cette étude. Celui-ci permet de quantifier l'endommagement des vitrages grâce à la masse volumique du verre (environ 2500 $kg/m^3$)[90], la vitesse d'impact qui sera fixée à 91 m/s et la limite élastique dynamique obtenue à la section 4.6.1. Ces paramètres seront présentés plus en détail au cours du prochain chapitre portant sur les résultats.

# Chapitre 5 - Résultats et interprétation

Le présent chapitre portera sur les résultats obtenus ainsi que leur interprétation au regard des objectifs du projet et en comparaison avec les travaux antérieurs. La figure 5.1 illustre la structure générale des analyses réalisées. À la suite de l'ajustement du protocole de séchage et de fabrication, les intercalaires ont d'abord été caractérisés selon deux axes : la confirmation du greffage du GMA et la sélection de l'intercalaire le plus performant. Une fois ce choix établi, l'intercalaire retenu a été assemblé puis laminé à l'aide d'un protocole optimisé. Les vitrages obtenus ont ensuite été caractérisés à leur tour selon deux approches complémentaires : une étude statique (basse vitesse) et dynamique (haute vitesse). Il convient de souligner que la première section, portant sur l'adaptation et l'ajustement du protocole, a représenté une part importante du projet**.**

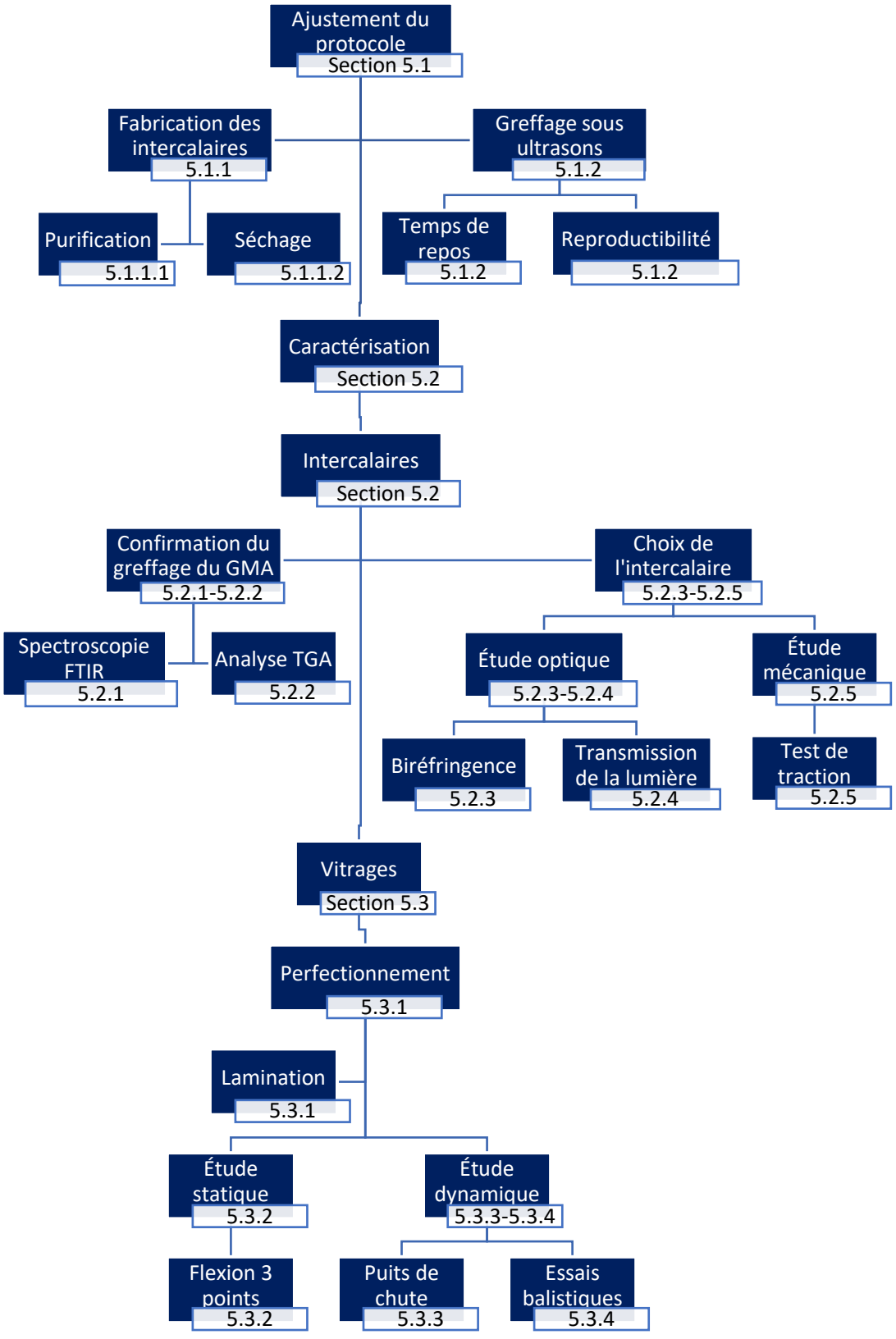



**Figure 5.1 Schématisation des sections et sous-section du chapitre 5**

## 5.1 Ajustement des protocoles de fabrication

### 5.1.1 Mise à jour du protocole de fabrication des intercalaires

#### 5.1.1.1 Purification du gel de nanocellulose

Plusieurs adaptations aux protocoles ont dû être apportées lors de la fabrication des intercalaires, plus particulièrement les processus de modification des NFCs et de séchage. En effet, le protocole complet de Mariem Lassoued, MScA, a d'abord été reproduit, toutefois, une perte considérable de matière, environ 67 %, était à prendre en compte lors du processus de centrifugation. Cette étape permettait d'améliorer la transparence des films en retirant les fibres de plus grandes tailles (MFC), toutefois la perte de matière lors du processus de centrifugation était beaucoup plus importante que la perte de transparence (quelques pourcents de transmission de lumière seulement). La centrifugation ainsi que la concentration à l'évaporateur rotatif ont donc été retirées du protocole original.

#### 5.1.1.2 Perfectionnement du processus de séchage

Pour ce qui est du processus de séchage, plusieurs couples pression-température ont été testés, comme démontré dans le tableau 5.1. Il est toutefois à noter que ces couples de valeurs ont été sélectionnés arbitrairement.

**Tableau 5.1 Perfectionnement du séchage des films selon la température, la pression et le temps**

| Essai | Température | Pression | Rinçage cyclique | Temps |
|---|---|---|---|---|
| | ± 5,0 °C | ±10,0 mbar | % | hh:mm:ss |
| **1** | 30,0 | 13,0 | 0 | 00:50:00 |
| **2** | 40,0 | 13,0 | 0 | 20:00:00 |
| **3** | 30,0 | 90,0 | 0 | 05:40:00 |
| **4** | 30,0 | 90,0 | 0 | 07:20:00 |
| **5** | 35,0 | 90,0 | 0 | 07:30:00 |
| **6** | 35,0 | 90,0 | 0 | 10:00:00 |
| **7** | 32,0 | 90,0 | 0 | 24:00:00 |
| **8** | 25,0 | 70,0 | 0 | 24:00:00 |
| **9** | 30,0 | 70,0 | 0 | 24:00:00 |
| **10** | 30,0 | 65,0 | 5 | 24:00:00 |
| **11** | 25,0 | 80,0 | 2 | 08:10:00 |
| **12** | 25,0 | 75,0 | 1 | 15:00:00 |
| **13** | 20,0 | 300,0 | 2 | 16:20:00 |
| **14** | 20,0 | 300,0 | 22 | 17:10:00 |
| **15** | 20,0 | 500,0 | 20 | 19:00:00 |
| **16** | 20,0 | 600,0 | 20 | 12:06:00 |
| **17** | 30,0 | 90,0 | 0 | 06:00:00 |

Il est à noter que les essais 1 à 14 ont été réalisés avec un ajustement atmosphérique à l'azote 4.8. Le processus fonctionnait également à l'air comprimé, d'où le changement de connexion. Il est également à noter que les films des essais 1, 3, 4-9, 11 et 17 n'étaient pas secs suite à la durée fixée, ceux-ci ont donc été séchés à l'air libre ou grâce à une étuve à air forcé pour la suite du processus. De plus, le rinçage cyclique de gaz a été utilisé pour certains essais seulement, car celui-ci affectait l'uniformité des films de par la variation de pression qu'il causait. L'essai 17 correspond à une seconde tentative de l'essai 3 qui avait donné des résultats prometteurs au niveau de l'uniformité, du temps et de la résistance. De ce fait, le couple (30,0 ± 5,0) °C et (90,0 ± 10,0) mbar est celui qui a démontré la meilleure uniformité et efficacité lors du processus de séchage. Le protocole de séchage complet comprend donc 5 h dans l'étuve sous vide à (30,0 ± 5,0) °C et (90,0 ± 10,0) mbar et 24 h dans une étuve à air forcée à température ambiante (23 °C).

### 5.1.2 Développement du protocole de greffage sous ultrasons

Lors de ce projet, la sonication du protocole de greffage a été testée à deux fréquences (40 et 170 kHz). Rappelons que l'objectif est de retirer l'initiateur de polymérisation, le persulfate d'ammonium (APS), qui est un produit chimique particulièrement toxique et nocif pour l'environnement. Plusieurs couples fréquences-pourcentage de l'initiateur ont été réalisés, tels que représentés dans le tableau 5.2. Ces couples déterminés arbitrairement permettaient de voir comment réagissait la nanocellulose face aux extrêmes, soit les deux fréquences les plus éloignées à disposition du groupe de recherche. Les intensités des ultrasons ont d'abord été fixées à 1000 W, toutefois cette intensité, beaucoup trop élevée, entraînait de grandes variations de température, ce qui affectait le processus de greffage. Ceux-ci ont donc été réajustés à 500 W.

**Tableau 5.2 Liste des essais de chaque fréquence avec leurs paramètres respectifs.**

| Essai | Générateur (kHz) | Intensité des ultrasons (W) | Pourcentage de l'initiateur (%) | Temps (hh:mm) |
|---|---|---|---|---|
| **1** | 40 | 1000-700 | 100 | 02:00 |
| **2** | 40 | 1000-700 | 50 | 02:00 |
| **3** | 40 | 700 | 0 | 02:00 |
| **4** | 170 | 500 | 100 | 02:00 |
| **5** | 170 | 500 | 50 | 02:00 |
| **6** | 170 | 500 | 0 | 02:00 |

Dans le cas de ces essais préliminaires, seulement les essais 1, 4, 5 et 6 ont permis d'obtenir des films uniformes (fig.5.2).

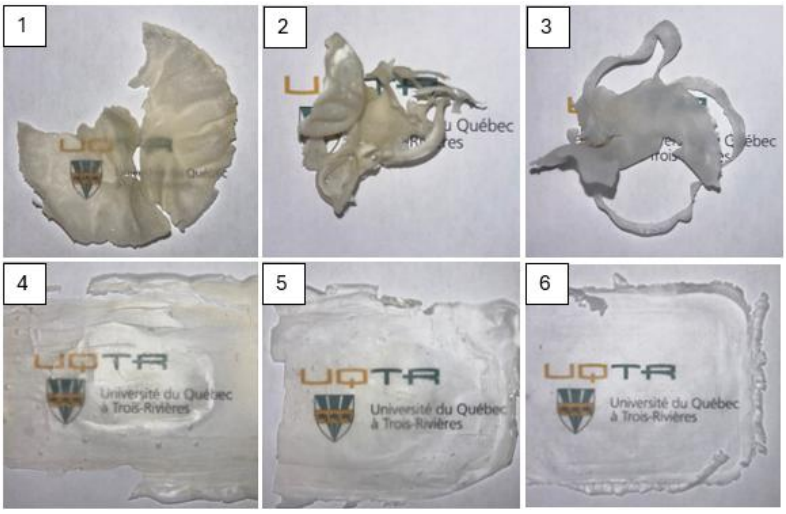



**Figure 5.2 Image des intercalaires associés aux essais du tableau 5.2**

Les essais réalisés avec le générateur 40 kHz ont majoritairement échoué. Formant des intercalaires friables, rigides et presque opaques. Ce résultat pourrait être expliqué par la faible production radicalaire lors de la sonication et la prédominance aux mouvements mécaniques de la solution qui provoquent une dissipation d'énergie sous forme thermique (section 3.3.1). En effet, ce phénomène engendre l'augmentation de la température et de la pression locale. Le processus de greffage étant particulièrement sensible à la température, ces augmentations pourraient donc diminuer le rendement de greffage du méthacrylate de glycidyle et ainsi affecter les propriétés physiques et mécaniques des intercalaires. Considérant l'énergie provenant des jets d'implosion, il est possible que ceux-ci érodent la surface des NFC, libérant ainsi les précurseurs dans la solution. Finalement, l'humidité du laboratoire pourrait également être en cause, car les essais ont été réalisés sur plusieurs mois. L'initiateur de polymérisation utilisé lors du greffage possède un grand caractère hydrophile. L'efficacité de celui-ci peut être facilement altérée par l'absorption d'eau.

Pour ce qui est des essais 4, 5 et 6 (170 kHz), les intercalaires obtenus ont été plus prometteurs. En effet, les intercalaires 5 et 6 étaient très flexibles, translucides et uniformes, toutefois, l'intercalaire 4, malgré sa transparence et son homogénéité, était très friable. Le générateur à 170 kHz possède une fréquence plus élevée, ce qui lui permet de produire, tout comme la fréquence de 40 kHz, une augmentation de la température et de

la pression, mais à un niveau moindre. Cette nuance a permis de mieux contrôler les variations de température lors du processus. De plus, l'érosion par le jet d'implosion est aussi vraiment moindre tandis que la présence de radicaux libres se maximise. Un équilibre est donc nécessaire afin d'obtenir des résultats observables et surtout, pouvant être testés. C'est pourquoi, seuls les essais 1, 4, 5 et 6 ont été pris en compte pour une partie de la caractérisation. En effet, les intercalaires recherchés doivent présenter des caractéristiques comme la flexibilité, la transparence et la résistance pour former des vitrages de sécurité adéquats.

Comme discuté à la section 4.2.1, une variation a été apportée au protocole de modification en ajoutant un temps de repos au processus d'ultrasons, tel qu'observé avec l'essai 4 des essais préliminaires. Étant donné l'effet d'échauffement de la fréquence de 40 kHz, les couples de ce générateur (40 kHz-100%, 40 kHz-50%, 40 kHz-0%) ont été testés une seconde fois, mais en incluant ce temps de repos. Avec cette adaptation, les couples 40 kHz-0 % (NFC 3) et 40 kHz-100 % (NFC1) ont démontré des résultats prometteurs, au niveau optique entre autres. En effet, ces essais, friables, rigides et presque opaques lors de l'étude préliminaire, étaient maintenant similaires aux essais du générateur 170 kHz, soit translucides et souples. Le couple 40 kHz-50 % n'a pas permis d'obtenir un film avec les mêmes caractéristiques malgré l'ajout du temps de repos, c'est pourquoi celui-ci n'a pas été davantage étudié. Les couples 40 kHz-0% et 40 kHz-100%, quant à eux, ont été reproduits en quadruplicata (n=4) dans un but de répétabilité et de reproductibilité.

Suite à ces analyses, le couple 40 kHz-100 % a démontré des résultats non répétables et non reproductibles entre eux et avec les précédents résultats. Cette absence de reproductibilité pourrait être associée à une non-conformité de l'initiateur de polymérisation. Le délai de préservation étant dépassé, le produit n'était plus conforme aux données du fabricant. Le couple 40 kHz-0 %, quant à lui, a permis d'obtenir des résultats similaires, tout en conservant une répétabilité et une reproductibilité intéressantes. Ces deux couples (NFC 1 et NFC 3) seront abordés plus en détail lors de la prochaine section.

## 5.2 Résultats et caractérisation des intercalaires

Dans cette section, il est important de noter que certaines analyses de caractérisation, telles que la spectroscopie FTIR et l'analyse thermogravimétrique (TGA), présentent uniquement les essais 1, 4, 5 et 6. Ces analyses n'ont pas été réalisées de nouveau lors des essais suivants en raison de la nature de ces tests. En effet, la spectroscopie FTIR et l'analyse thermogravimétrique (TGA) sont des analyses qui permettent de démontrer le succès de la modification de surface. Étant donné la similitude entre les résultats et l'atteinte de l'objectif, l'analyse des essais manquants (essais 2 et 3) n'a pas été jugée pertinente pour la suite du projet. De ce fait, afin d'alléger la suite de ce rapport, les sections 5.2.1 et 5.2.2 présenteront uniquement les essais cités précédemment. Les sections suivantes, quant à elles, présenteront l'ensemble des composites, puisque de nouveaux films ont été réalisés et que, grâce au perfectionnement du protocole, tous les couples générateur-pourcentage d'APS ont permis d'obtenir un film uniforme. Il est également à noter que les essais abordés au cours de cette section font référence aux intercalaires de NFC modifiée énumérés dans le tableau 5.2.

### 5.2.1 Analyse par spectroscopie FTIR

La figure 5.3 représente les spectres des composites (1, 4, 5 et 6) ainsi que du TOCN pur. Sur le spectre du TOCN pur (courbe vert fluo), il est possible de remarquer deux bandes d'absorption représentatives de la cellulose. La bande la plus évidente est celle des groupements hydroxyles (liaison OH) situés entre 3500 et 3100 $cm^{-1}$. La deuxième bande caractéristique de la cellulose modifiée est celle située à 1620 $cm^{-1}$ représentative des groupements carboxylates (-COOH). Rappelons que ces groupements ne sont normalement pas présents en surface de la cellulose, toutefois le type de prétraitement choisi lors de ce projet (oxydation TEMPO) engendre leur formation en quantité variable. Pour ce qui est des autres spectres, il est possible de remarquer que ceux-ci ont très peu été affectés par les fréquences choisies ou la quantité d'initiateur utilisée. En effet, la large bande représentative des groupements hydroxyles est encore présente dans tous les spectres avec une faible variation entre eux et le spectre du TOCN pur. Une situation similaire se produit avec la deuxième bande caractéristique de la cellulose, soit celle des groupements carboxylates. Une bande étroite et intense est toutefois présente sur les

intercalaires modifiés seulement. En effet, la bande située vers 1700 $cm^{-1}$ est représentative des groupements ester, souvent présente entre 1765 et 1720 $cm^{-1}$. Il est à noter que le méthacrylate de glycidyle (GMA), molécule utilisée lors du greffage, comprend deux groupements réactionnels représentatifs, soit un groupement ester et époxy. Pour ce qui est des groupements époxy, les bandes représentatives de ce groupe sont situées à deux emplacements, soit vers 1250 $cm^{-1}$ et entre 950 et 810 $cm^{-1}$. [80] Cette zone du spectre comprend de nombreuses bandes associées aux impuretés et au bruit de fond, toutefois, il est possible de remarquer à ces emplacements deux bandes faibles. Ces bandes se retrouvent uniquement dans les spectres des essais 5 et 6. L'absence de ces bandes dans les spectres 1 et 4 pourrait démontrer que celles-ci ne sont pas associées au groupement époxy, mais possiblement à une impureté présente seulement dans les deux derniers essais.

**La figure 5.3 a été agrandie en annexe afin de faciliter la lecture (annexe 2).*

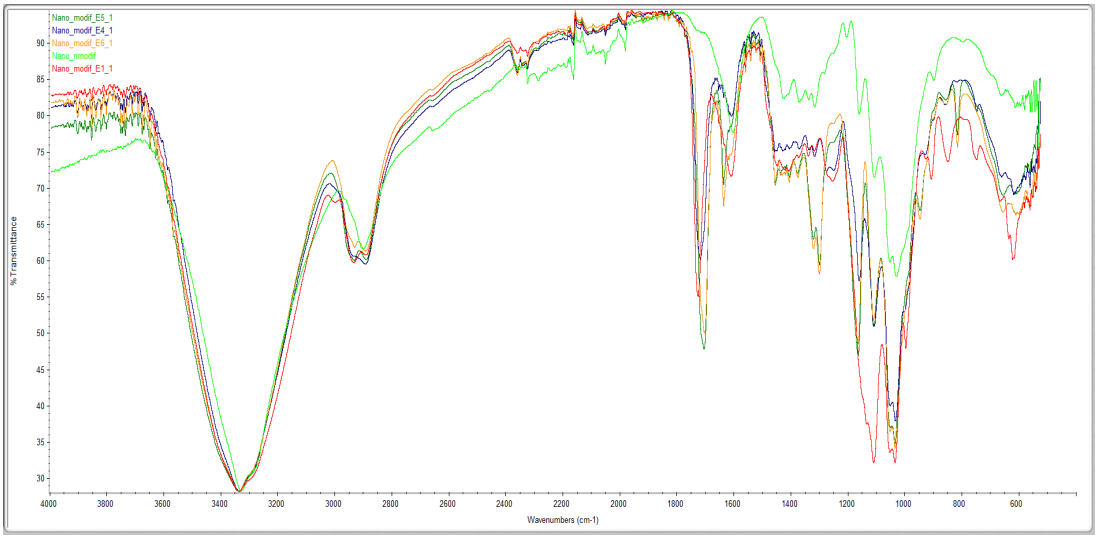



**Figure 5.3 Spectres FTIR du TOCN pur et des essais 1,4,5 et 6.**

Suite à l'analyse des spectres, les résultats s'inscrivent dans l'hypothèse selon laquelle les modifications apportées n'impactent pas la structure de base de la cellulose pure. L'analyse a également permis de démontrer en partie le greffage réalisé sur les composites. En effet, l'apparition des bandes représentatives des groupements époxy et ester dans certains composites confirme le succès de la modification. Pour confirmer ces résultats, une analyse thermogravimétrique a été réalisée. Cette analyse sera étudiée au cours de la section suivante.

### 5.2.2 Analyse thermogravimétrique

En plus de pouvoir identifier des points de décomposition spécifiques à certaines substances chimiques, l'analyse thermogravimétrique a aussi été réalisée pour évaluer la résistance thermique des différents intercalaires. Afin de mieux situer les résultats, il est important de se rappeler que ce type d'analyse thermique mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. En effet, le programme de température utilisé lors des analyses peut être séparé en deux grandes phases, soit l'évaporation de l'eau (50 à 100 °C) et la décomposition de l'analyte (100 à 900 °C). La figure 5.4 représente les courbes de décomposition des intercalaires et des matériaux de référence, soit le TOCN et le polyvinyl butyral, nommés respectivement Pure NFC et PVB dans le graphique.

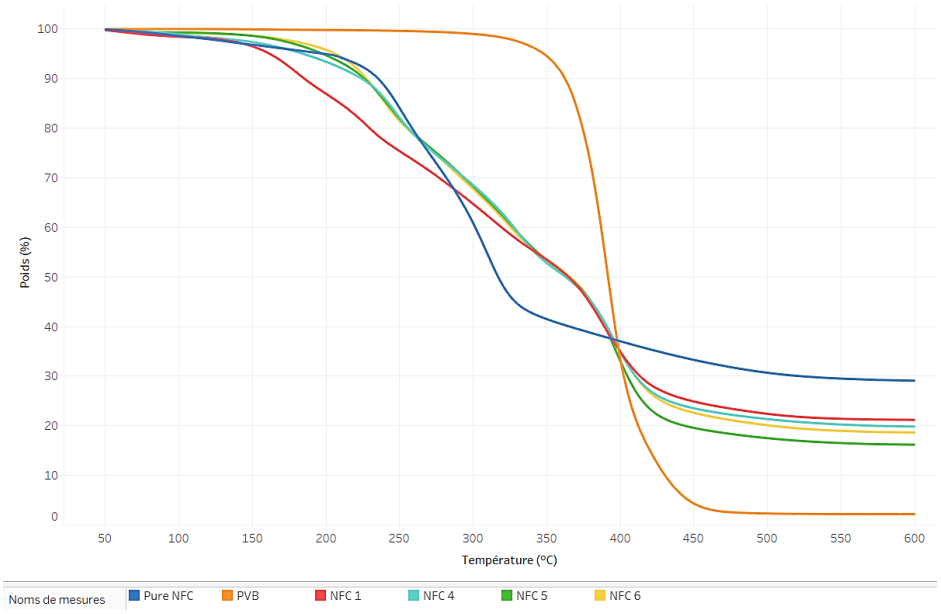



**Figure 5.4 Courbe de décomposition du TOCN, PVB et des essais 1, 4, 5 et 6**

Les différentes courbes de décomposition recueillies permettent en premier lieu de distinguer avec une certaine évidence l'intercalaire de PVB (orange), dont la résistance thermique est particulièrement élevée. La décomposition de ce matériau ne commence qu'à partir de 300 °C, contrairement aux autres intercalaires dont la décomposition débute généralement vers 150-200 °C, souvent liée à l'élimination de l'eau liée et des composés plus thermosensibles. Bien que ce matériau présente une certaine stabilité, les résultats

indiquent toutefois qu'il se décompose beaucoup plus rapidement une fois le processus enclenché. En effet, le PVB perd la majorité de sa masse sur une plage de 100 °C. À l'opposé, NFC pur et les composites se dégradent, lentement, majoritairement entre 220 et 320 °C, avec un poids résiduel d'environ 30%. Comme observé dans la figure 5.4, les intercalaires NFC 1, 4, 5 et 6 ont une courbe très similaire. Un aspect intéressant à souligner est l'apparition d'une courbe de décomposition en plusieurs étapes. À l'exception de NFC 1 (rouge), tous les intercalaires ont une stabilité thermique similaire à celle du NFC pur (bleu marine), soit de 50 à 150 °C. La première étape de décomposition est observée vers 150 °C. Celle-ci pourrait être associée à la perte d'humidité liée dans le matériau et à la rupture des liaisons OH, telle qu'expliquée plus tôt[92,93]. Cette perte d'humidité est toutefois plus observée dans le NFC pur et le NFC 1 que dans les autres intercalaires. Ce phénomène pourrait être expliqué par le fort caractère hydrophile de la NFC pure. En effet, la modification de surface permet d'augmenter l'hydrophobicité du matériau, ce qui justifie la faible perte de masse des intercalaires 4, 5 et 6[91]. Pour ce qui est du NFC 1, il est possible que le rendement de greffage soit inférieur aux autres intercalaires. Cela pourrait expliquer la perte plus importante à partir de 150 °C et cela soutiendrait également le spectre FTIR discuté dans la section précédente. L'intercalaire NFC 1 est également le seul dans lequel il est possible d'observer une nouvelle étape de décomposition, soit celle présente vers 170 °C. En effet, cette étape pourrait être associée à la décomposition du plastifiant (glycérol). L'absence de cette étape dans les autres courbes pourrait être expliquée par une mauvaise distribution du glycérol lors de l'ajout. Pour ce qui est de la suite du processus de décomposition, deux autres étapes peuvent être observées pour tous les échantillons vers 240 °C et 380 °C. Ces étapes pourraient être associées respectivement à la décomposition du groupement époxy et ester du GMA[91–93]. En observant les courbes des échantillons de NFC, il apparaît que ces derniers démontrent une résistance thermique plus importante que le PVB avec un poids résiduel d'environ 20% comparativement aux 3% observés chez le matériau de comparaison.

L'examen des résultats a permis de faire suite à l'analyse FTIR. En effet, l'analyse thermogravimétrique corrobore l'interprétation réalisée précédemment avec l'apparition d'une courbe de décomposition à plusieurs étapes. La faible perte de masse vers 150 °C pour les composites NFC 4, 5 et 6 renforce cette analyse en raison du fort caractère

hydrophobe du GMA. Cette étude a également permis de démontrer la différence entre les résistances thermiques du NFC et du PVB. De fait, leur liaison dans le cadre de ce projet permettrait donc d'augmenter considérablement cette propriété. Cette analyse thermique vient compléter la première étape de caractérisation en confirmant le greffage du GMA. Par la suite, une analyse optique sera effectuée, suivie d'une étude des propriétés mécaniques.

### 5.2.3 Biréfringence

Comme abordé précédemment dans la section 3.4.1, la biréfringence est une propriété optique d'un matériau anisotropique tel que la nanocellulose. Ce phénomène optique, directement lié à la structure et à l'alignement des fibres, fournit également des informations sur les propriétés mécaniques du matériau, qui peuvent être obtenues grâce à plusieurs méthodes dont l'emploi d'un microscope polarisant et d'un compensateur de Berek, comme indiqué à la section 4.5.1. Les valeurs moyennes de biréfringence pour chaque composite ont été rapportées dans la figure 5.5 combinées aux valeurs de transmission de lumière. Il est à noter que les valeurs de transmission de lumière seront présentées plus en détail au cours de la section suivante. Il est également important de rappeler que ces valeurs de biréfringence ont été obtenues en analysant plusieurs fibres isolées de la nanocellulose liquide modifiée. De ce fait, dans la figure 5.5, les valeurs présentées ne représentent pas l'intercalaire de manière générale, mais bien des fibres isolées ayant permis à la fabrication de ce dernier.

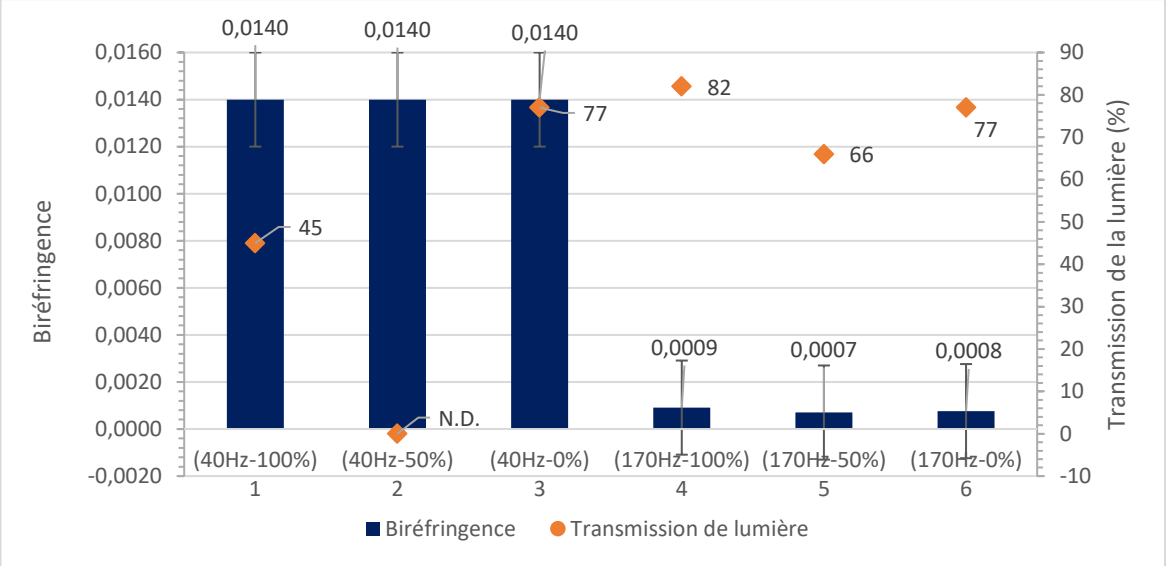



**Figure 5.5 Étude de la biréfringence en fonction de la transmission de lumière des composites et des standards.**

Ainsi, les données synthétisées dans la figure 5.5 démontrent une certaine tendance entre les composites. Afin de mieux mettre en évidence l'apport de la biréfringence dans cette étude et la relation avec la structure cristalline, les valeurs de transmission de lumière ont été ajoutées au graphique. Il est important de se rappeler que, pour situer ces résultats, la transmission de lumière, tout comme la biréfringence, sont étroitement liées à la structure. Dans ce sens, une organisation structurelle plus marquée modifie donc ces propriétés, ainsi que la résistance générale. L'analyse des données révèle toutefois que cette tendance n'est pas respectée au sein des composites. En effet, deux catégories se distinguent parmi les données, soit les deux générateurs à 40 kHz et 170 kHz. Les composites réalisés avec le générateur 40 kHz (NFC 1, 2, 3) présentent tous une biréfringence positive d'environ 0,0140, tandis que les composites NFC 4, 5 et 6 associés au générateur 170 kHz présentent des valeurs positives inférieures à 0,0020. Bien sûr, compte tenu des étapes manuelles impliquées dans la mesure, une incertitude liée à l'expérimentateur est à prendre en compte. Dans la littérature, ce protocole est souvent associé à une forte dépendance de l'appréciation visuelle de l'expérimentateur[94]. En combinant la précision de lecture du compensateur (±0,5 à ±1 unité) et l'incertitude associée à la mesure d'épaisseur ( ±1 à ±2 µm), l'incertitude globale liée à l'expérimentateur peut être estimée au plus à 0,002 (14%).

Dans le cas de la nanocellulose, les NFC et les CNC ont normalement une biréfringence se situant entre 0,045-0,080[95,96]. Dans cette perspective, les résultats obtenus sont inférieurs aux valeurs attendues. Il est cependant important de prendre en compte certains facteurs pouvant influencer ces valeurs de biréfringence. En effet, cette propriété peut être influencée par la source, le traitement, la pureté, la longueur d'onde, la température, la méthode ou même la suspension aqueuse[97]. Étant donné que les valeurs ont été récupérées manuellement à l'aide d'un microscope, les composites ont été placés en suspension aqueuse afin de mieux isoler les fibres. L'eau, ayant un indice de réfraction plus bas, peut influencer la valeur finale selon le matériau analysé[95]. Dans le cas de ce projet, la nanocellulose a été modifiée à deux reprises : oxydation TEMPO et greffage sous ultrasons. Ces modifications pourraient également entrer en cause aux faibles valeurs de biréfringence, surtout avec l'augmentation de la température locale lors du greffage. Comme traité dans la section 3.3.1, la fréquence de 170 kHz engendre des modifications plus chimiques avec la création de radicaux libres et de chaleur. Ces éléments pourraient expliquer la différence de 0,0132 entre les deux générateurs. Selon l'étude de Niskanen et al. 2022, la biréfringence de la nanocellulose peut diminuer jusqu'à 0,00075 à la suite de traitements à haute température[97]. Les composites NFC 4,5 et 6 présentent des valeurs respectives de 0,0009, 0,0007 et 0,0008. Cette explication pourrait donc correspondre à la situation. Quant aux composites NFC 1, 2 et 3, les valeurs sont identiques au centième près, similaires aux valeurs du second générateur, ce qui démontre la faible influence de l'initiateur dans les résultats. Les analyses menées dans ce chapitre confirment ce point. Dans le cas du générateur 40 kHz, une faible biréfringence, similaire au générateur 170 kHz, était attendue en raison du fort phénomène de cavitation. De ce fait, malgré l'augmentation de la température, l'aspect plus mécanique de ce générateur pourrait avoir contribué à une meilleure conservation de la structure et donc à une biréfringence plus élevée. Cette hypothèse est appuyée par l'analyse des courbes de décomposition thermique (TGA), notamment par l'augmentation observée de la résistance thermique. En effet, l'intercalaire NFC 1 présente le plus faible poids résiduel parmi les échantillons de nanocellulose, soit environ 23%. Les spectres FTIR, quant à eux, soutiennent en partie cette interprétation, car tous les échantillons, qu'ils aient été soumis à 40kHz ou 170kHz, montrent les bandes caractéristiques de la cellulose, indiquant que la structure moléculaire

n’a pas été altérée. Cet alignement structurel supérieur pourrait donc expliquer cette différence de biréfringence. En comparant les valeurs avec celles de transmission de lumière, nous remarquons que la tendance n’est pas respectée dans ce cas également. Les deux mesures devraient habituellement être proportionnelles, alors que dans le cas du générateur 170 kHz, les valeurs sont opposées. La transmission de lumière du composite NFC 2 n’a pas pu être prise en raison de la rigidité et de la faiblesse du film, d’où la valeur non-disponible (N.D.). Ces valeurs opposées pourraient sous-entendre que la transparence et la biréfringence ne sont pas influencées par les mêmes éléments. Il est toutefois intéressant de noter que le composite NFC 3 est le seul film qui suit la tendance avec une transmission de lumière supérieure à 70 % pour une valeur de biréfringence similaire aux composites de la même catégorie (0,0140).

Suite à l’analyse des données, les résultats ont démontré des valeurs de biréfringence inférieures à la littérature, néanmoins, cette diminution pourrait être justifiée par les diverses modifications apportées à la nanocellulose lors de cette étude. Cette diminution était néanmoins prévisible, puisque les valeurs de référence issues de la littérature concernent la NFC non modifiée, et non la version fonctionnalisée utilisée. Le composite NFC 3 (40 Hz-0 %) s’est toutefois démarqué pour avoir une biréfringence intéressante proportionnelle à la transmission de lumière. L’analyse de la biréfringence, appuyée par les résultats FTIR et TGA précédents, prépare le terrain pour la suite de l’étude optique qui sera présentée dans la section suivante portant sur la transmission de la lumière.

### 5.2.4 Test de transmission de la lumière

Cette seconde partie de l’étude optique se penchera sur la transparence des intercalaires (fig. 5.6). Cette propriété, particulièrement importante pour la présente étude, est analysée en relevant la transmission de lumière. Le phénomène de transmission fait référence au passage de rayons dans un milieu, tel que décrit dans la section 3.4.2. Celle-ci est représentée par un facteur de transmission lumineuse rapporté en pourcentage. Ces mesures ont été obtenues à l’aide d’un appareil de vérification de teinte (Tint Meter InspectorTM), utilisé par les forces de l’ordre.

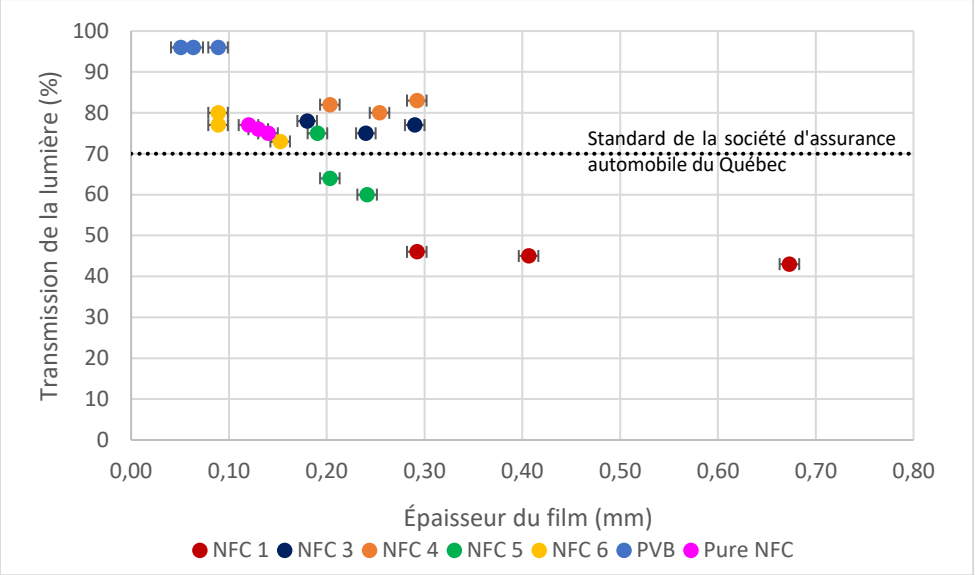



**Figure 5.6 Transmission de lumière du TOCN, du PVB et des composites selon leur épaisseur en comparaison avec le standard québécois**

Une vérification de la calibration a été réalisée à l'aide de deux standards possédant respectivement une transmission de lumière à 28 % et 78 %. Il est donc à noter que les valeurs de transmission de lumière présentées dans la figure 5.6 sont donc les valeurs corrigées, dans ce cas, 3 % supérieures à la valeur affichée. Pour chaque échantillon, des valeurs en triplicata ont été prises à différents emplacements et la moyenne a été rapportée.

La transparence est une propriété particulièrement recherchée dans le marché des matériaux composites, surtout en ce qui a trait aux vitrages de sécurité. La transmission de la lumière varie selon plusieurs facteurs. Un des facteurs les plus importants est l'épaisseur. En effet, l'épaisseur impacte négativement la transmission de lumière. De ce fait, plus le film est épais, moins il permet à la lumière de passer et donc moins il est pertinent pour le projet. Afin d'étudier cette relation et donner de la perspective, les valeurs de transmission de lumière ont été rapportées en fonction de l'épaisseur de chaque intercalaire dans la figure 5.6. Dans un but de comparaison, le PVB et la nanocellulose pure ont été ajoutés aux données. La transmission de lumière du TOCN pouvant aller jusqu'à 90 %, les résultats attendus étaient supérieurs à ceux obtenus. En effet, le TOCN n'a permis en moyenne qu'à 77 % de la lumière de passer, soit 13 % inférieur à la valeur attendue pour une épaisseur de 0,13 mm (tableau 3.2). Cette différence pourrait être

expliquée par la présence d'impuretés, l'épaisseur, une erreur de manipulation lors du prétraitement ou encore la présence de MFC suite au retrait de l'étape de centrifugation du protocole de fabrication. À l'opposé, le PVB, particulièrement reconnu pour sa transparence, n'en démontre pas moins avec une transmission de lumière moyenne de 96 % pour une épaisseur de moins de 0,1 mm (0,07 mm de moyenne). Le PVB transmet donc 20 % plus de lumière que le TOCN. Cette différence de transmission de lumière pourrait être en partie justifiée par la différence d'épaisseur de 0,06 mm, toutefois cette justification est peu probable de par, entre autres, la grande transparence connue du PVB. Pour ce qui est des composites, la majorité présente une transmission de lumière supérieure à la NFC pure. Cela est le cas des intercalaires NFC 3, 4 et 6, dont les valeurs de transmission de lumière moyenne sont respectivement de 77 %, 82 % et 77 % pour des épaisseurs de 0,24 mm, 0,25 mm et 0,11 mm. Les composites NFC 3 et 4 présentent des résultats intéressants pour la suite du projet, car pour une épaisseur presque double, ces films laissent passer 1 % et 6 % plus de lumière que le film de TOCN. Contrairement aux composites précédents, NFC 1 et 5 laissent passer 31 % et 10 % moins de lumière que la nanocellulose pure, ce qui est un élément non négligeable. Dans le cas de NFC 1, une partie de cette différence pourrait être expliquée par la grande variation d'épaisseur entre ce composite et le film de TOCN, qui, rappelons-le, est de 0,13 mm d'épaisseur, créant donc une différence d'environ 0,33 mm. Pour ce qui est de NFC 5, l'épaisseur est similaire aux autres composites. Malgré une valeur supérieure à la NFC pure, la majorité des mesures se retrouve en dessous de celle-ci.

Suite à l'interprétation des résultats, les données indiquent une certaine perte de transparence qui pourrait être associée aux modifications apportées, surtout en ce qui concerne le greffage sous ultrasons et le retrait de l'étape de centrifugation des MFCs. En effet, au cours de la section précédente, un impact sur la structure a été révélé, ce qui pourrait soutenir une perte de transparence. Malgré cette perte, les composites NFC 3 et 4 sont ceux qui ont démontré les résultats les plus intéressants avec un facteur de transmission lumineuse de 77 % et 82 % malgré une forte épaisseur. Cette présente section complétait l'étude optique des intercalaires. Les propriétés mécaniques seront désormais analysées au cours de la prochaine section.

### 5.2.5 Essais mécaniques

L'analyse de la résistance mécanique a été faite par le bien de tests de traction (N=6), ces analyses ont permis de comparer l'énergie absorbée, l'élongation relative, la contrainte et le module de Young E du PVB, du TOCN et de chaque composite. Le composite nommé NFC* fait office de référence dans la figure 5.7. En effet, ce composite, obtenu lors des travaux de Mariem Lassoued, MScA, sera présenté dans un but de comparaison. La figure 5.7 présente une première vue d'ensemble des mesures, elles seront ensuite étudiées plus en profondeur aux figures 5.8 et 5.9. Dans un premier temps, il faut noter l'importance de cette étude pour le présent projet. En effet, afin de bien situer les résultats, il est important de se rappeler que la contrainte nous informe sur la résistance du matériau, tandis que l'élongation relative nous apporte davantage d'informations sur la ductilité. Finalement, l'énergie absorbée touche à la ténacité du matériau en démontrant la capacité du matériau à absorber de l'énergie avant la rupture.

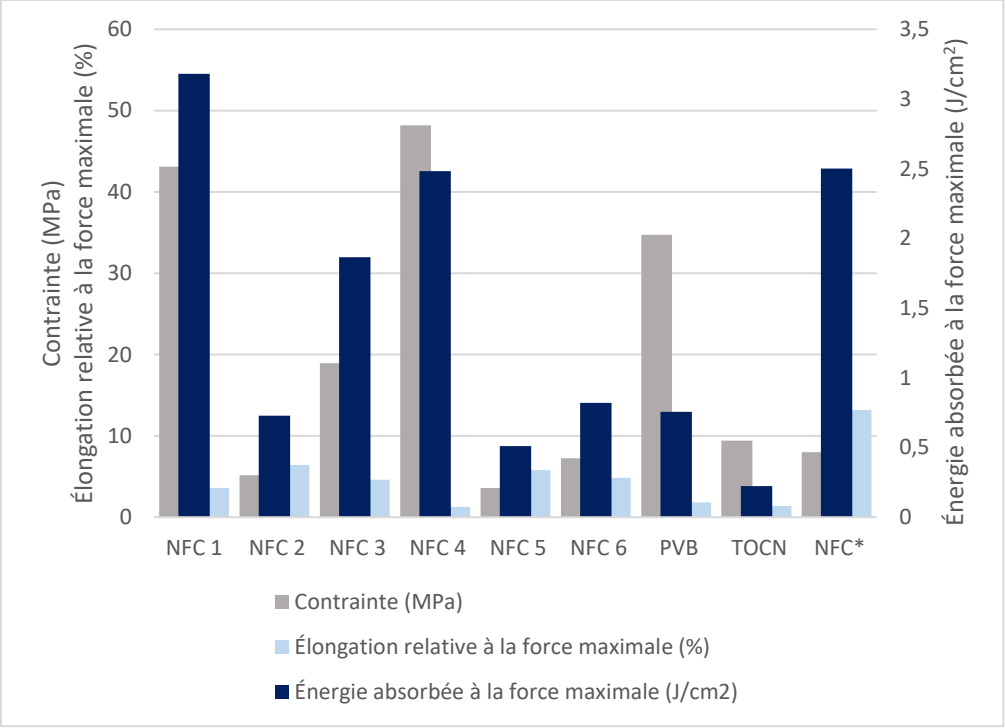



**Figure 5.7 Propriétés mécaniques du TOCN, PVB, NFC* et des essais de NFCs modifiés 1,2,3,4,5,6.**

En comparant en premier lieu les matériaux de référence, il est possible d'observer que le PVB surpasse de 3,7 fois et de 4,1 fois le TOCN, respectivement pour la contrainte et l'énergie absorbée. En ce qui concerne l'élongation, le PVB surpasse le TOCN de seulement 1,3 fois. Ces mesures confirment donc que le PVB est résistant, ductile et flexible par rapport au TOCN qui est friable et peu résistant mécaniquement. Parmi les composites, plusieurs se démarquent par leur grande résistance. En effet, NFC 1, 3 et 4 surpassent la valeur de contrainte du TOCN (9,4 MPa) de respectivement 4,6 fois, 2,0 fois et 5,1 fois. Une situation similaire survient auprès du NFC*. Contrairement à ces composites, NFC 5 et 6 présentent des valeurs respectives de 3,6 MPa et 7,6 MPa. Cette faible résistance pourrait corroborer l'hypothèse présentée à la section 5.2.3 au sujet d'une dégradation structurelle due aux effets chimiques des ultrasons. Le seul composite qui ne pourrait pas être justifié par cette hypothèse est NFC 2. En effet, celui-ci présente, tout comme NFC 5 et 6, une valeur de contrainte inférieure au TOCN (5,17 MPa). Toutefois, NFC 1 et 3 modifiés à la même fréquence présentent des résultats assez élevés, ce qui pourrait signifier que la masse de l'initiateur aurait un impact non négligeable sur la résistance mécanique. Au niveau de l'élongation relative, les valeurs les plus élevées sont celles obtenues avec NFC 2 et 5. Les deux composites, modifiés avec 50 % de la masse de l'initiateur, démontrent donc une certaine flexibilité par rapport aux autres composites et matériaux de référence. En comparant avec NFC*, il apparaît que les modifications apportées au cours de ce projet ont provoqué une certaine perte de flexibilité avec une valeur presque 3 fois plus grande que celle de chaque composite à l'exception de NFC 4 dont l'écart monte à 10 fois. Finalement, au niveau de l'énergie absorbée, l'ensemble des composites surpasse le TOCN et le PVB à l'exception de NFC 2 et 5 dont les valeurs surpassent uniquement le TOCN. De nouveau pour cette section, les intercalaires NFC 1, 3 et 4 sont ceux ayant démontré les meilleures valeurs d'énergie absorbées avec respectivement 3,18 J/cm$^2$, 1,86 J/cm$^2$ et 2,48 J/cm$^2$. Ces résultats sont particulièrement intéressants et pertinents pour la suite du projet, car ils permettent d'avoir une idée d'ensemble des performances possibles des vitrages composites lors des essais balistiques. En effet, les échantillons utilisés lors de ces essais auront une dimension totale de 900 cm$^2$, ainsi en adaptant les résultats obtenus à cette échelle, des valeurs respectives de 2 862

J, 1 674 J et 2 232 J sont obtenues. Ainsi, ces données corroborent de nouveau l'hypothèse précédente (section 5.2.3) et viennent soutenir les résultats de contrainte

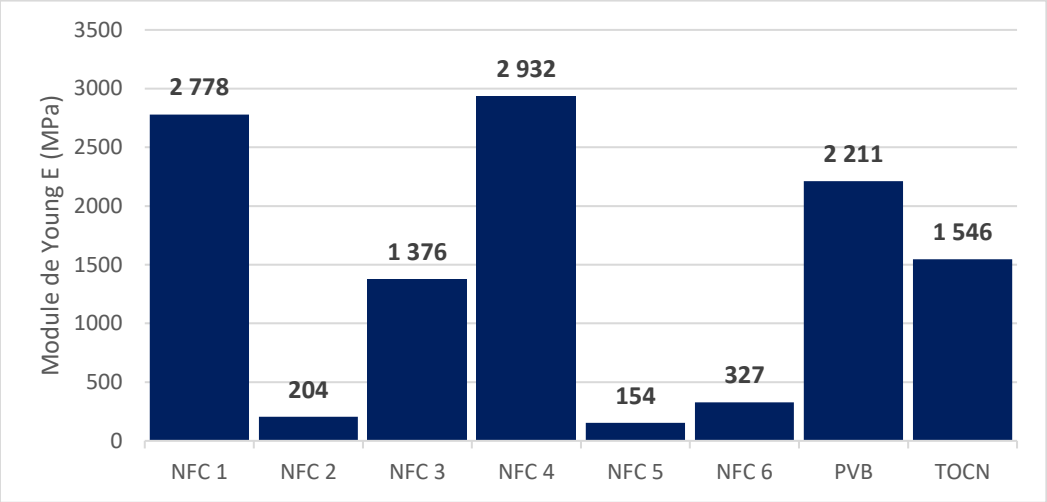



**Figure 5.8 Histogramme des valeurs de module de Young E du PVB, du TOCN et des composites NFC 1-6.**

Pour approfondir l'étude des propriétés mécaniques, les données moyennes du module de Young (E) ont été rapportées dans la figure 5.8. En effet, cette mesure, étroitement liée à la contrainte (σ) et à l'élongation relative (ε), permet d'en savoir plus sur la rigidité réelle d'un matériau. Les données synthétisées dans la figure ci-dessus démontrent de nouveau un certain écart entre les composites NFC 1, 3 et 4 et les autres intercalaires (NFC 2, 5 et 6). Alors que NFC 1 et 4 présente des modules de Young supérieur à 2000 MPa (2778 MPa et 2932 MPa), surpassant ainsi le TOCN et le PVB, NFC 2, 5 et 6 affichent pour leur part des valeurs plus de 4 fois inférieures à l'ensemble des autres composites et standards. Dans ce sens, alors que ces intercalaires montrent une certaine souplesse et malléabilité, NFC 1 et 4 pourraient, quant à eux, être qualifiés de rigides, peut-être même trop pour le présent projet. Dans ce même ordre d'idées, NFC 3 avec une valeur de module de Young à 1375 MPa pourrait représenter un choix intéressant en conservant une certaine souplesse suite à la modification.

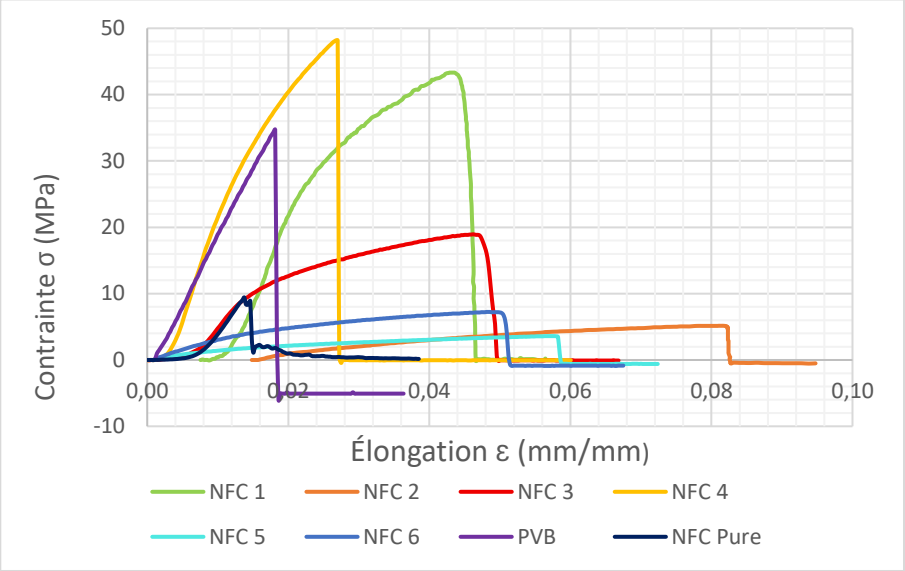



**Figure 5.9 Courbe d'élongation selon la contrainte du PVB, TOCN et des composites NFC 1, 2, 3, 4, 5 et 6.**

En effet, pour faire suite à l'analyse des valeurs de module de Young, la figure 5.9 permet de visualiser la relation entre la contrainte, l'élongation relative et ce module. Cette courbe permet d'obtenir une vue d'ensemble du matériau analysé et d'en apprendre davantage sur les propriétés réelles. L'examen des résultats permet d'observer que les composites 1 et 4 sont les plus résistants, tels que soulignés à la figure 5.6, avec des valeurs de contrainte au-dessus de 40 MPa. Toutefois, bien que ceux-ci soient résistants, la pente abrupte de leur courbe respective sous-entend une rigidité à ne pas négliger. En effet, cette pente, associée au module de Young, permet de représenter le module élastique d'un matériau, c.-à-d. le minimum de contrainte à appliquer pour déformer le composite. Plus la pente est aride, plus le matériau est rigide. En observant les courbes, il apparaît que les composites NFC 2, 5 et 6 présentent des courbes avec une pente particulièrement modérée, signe de leur souplesse. Contrairement aux autres composites, NFC 3 présente une courbe intermédiaire tout en conservant une élongation et une contrainte intéressantes. Finalement, à la différence des composites, le TOCN présente une courbe avec un bris non franc. Ce type de rupture pourrait être justifié par la structure fibrillaire de la nanocellulose pure ou encore par une erreur méthodologique au niveau des mors de l'appareil. En effet, un glissement à ce niveau provoquerait une chute soudaine de la force, puis une remontée.

L'analyse des propriétés mécaniques a permis de mettre en lumière une certaine tendance. De fait, les composites NFC 1 et 4 se sont démarqués pour leur résistance, toutefois l'étude du module de Young a démontré une rigidité qui ne correspond pas aux objectifs du projet. À l'opposé, les intercalaires NFC 2, 5 et 6 présentent une grande souplesse qui impacte leur résistance générale. Dans ce sens, NFC 3 est un intercalaire intéressant de par son attrait intermédiaire. En effet, celui-ci avec une élongation relative (ε) de 4,62 %, une contrainte (σ) de 18,94 MPa et une énergie absorbée à la rupture de 1,86 J/cm$^2$ représente un bon compromis pour la suite du projet.

### 5.2.6 Conclusion de la caractérisation des intercalaires

La caractérisation des intercalaires a permis de distinguer les composites afin de confirmer le greffage du GMA, puis de déterminer lequel parmi eux était le plus adapté au projet actuel. En effet, lors de la fabrication d'un vitrage de sécurité, il est crucial que l'intercalaire soit résistant, transparent et ductile, mais pas à l'excès afin de ne pas compromettre la capacité d'absorption d'énergie.

Lors de la première partie de la caractérisation, la confirmation du greffage du GMA a été démontrée à l'aide de la spectroscopie FTIR et de l'analyse thermogravimétrique. L'examen des spectres FTIR a révélé la confirmation du greffage par l'identification des bandes caractéristiques des groupements époxy et ester, spécifiques à la molécule greffée : le méthacrylate de glycidyle. Pour faire suite à l'analyse FTIR, l'analyse thermogravimétrique corrobore les précédents résultats avec l'apparition d'une courbe de décomposition à plusieurs étapes, signe de la décomposition de molécules distinctes. La faible perte de masse vers 150 °C pour les composites NFC 4, 5 et 6 renforce également cette analyse en raison du fort caractère hydrophobe du GMA. En plus de confirmer le greffage, ces analyses ont également mis en évidence une forte similitude dans la structure des différents intercalaires, indiquant ainsi que la variation des paramètres de fabrication (type de générateur et pourcentage d'APS) n'entraîne pas de modification notable de leur organisation interne, mise à part l'ajout des molécules attendues (GMA et Glycérol). Cette constance structurale permet ainsi d'extrapoler cette tendance aux essais manquants, notamment pour les intercalaires NFC 2 et NFC 3. Bien que ces essais n'aient pas été

réalisés, la cohérence des résultats obtenus suggère que le greffage aurait également été confirmé.

**Tableau 5.3 Résumé des principaux résultats de la caractérisation des intercalaires**

| | | Intercalaires expérimentaux | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **TOCN** | **PVB** | **NFC 1** | **NFC 2** | **NFC 3** | **NFC 4** | **NFC 5** | **NFC 6** |
| **Biréfringence** | | --- | --- | 0,0140 | 0,0140 | 0,0140 | 0,0009 | 0,0007 | 0,0008 |
| **Transmission de lumière (%)** | | 77 | 96 | 46 | --- | 77 | 82 | 66 | 77 |
| **Épaisseur (mm)** | | 0,13 | 0,07 | 0,46 | --- | 0,24 | 0,25 | 0,21 | 0,11 |
| **Test de traction** | **Contrainte (MPa)** | 9,42 | 34,73 | 43,11 | 5,17 | 18,94 | 48,18 | 3,60 | 7,24 |
| | **Élongation relative (%)** | 1,38 | 1,81 | 3,59 | 6,44 | 4,62 | 1,26 | 5,78 | 4,86 |
| | **Énergie absorbée (J/cm2)** | 0,22 | 0,76 | 3,18 | 0,73 | 1,86 | 2,48 | 0,51 | 0,82 |
| | **Module de Young E (MPa)** | 1546 | 2211 | 2778 | 204 | 1376 | 2932 | 154 | 327 |

La seconde partie de la caractérisation débute par une analyse optique qui regroupe une étude de la biréfringence et de la transparence. Les résultats de biréfringence, bien qu'inférieurs à ceux rapportés dans la littérature, ont mis en évidence une distinction claire entre les composites fabriqués à la fréquence de 40 kHz et 170 kHz. Le composite NFC 3 (40 kHz-0 %) s'est toutefois démarqué avec une biréfringence et une transmission de lumière intéressante. Concernant la transmission lumineuse, les composites NFC 3 et 4 ont montré les résultats les plus prometteurs avec des facteurs de transmission lumineuse de 77 % et 82 % respectivement, pour une épaisseur nettement supérieure. Finalement, la caractérisation est complétée par les essais mécaniques. L'étude des propriétés mécaniques a démontré que les composites NFC 1 et 4 sont les plus résistants, mais que leur rigidité est excessive. À l'opposé, les intercalaires NFC 2, 5 et 6 sont particulièrement flexibles, ce qui affecte leur résistance générale. NFC 3 est donc, de nouveau, un bon compromis entre la flexibilité et la résistance. À la lumière de ces résultats, le composite NFC 3 a été sélectionné pour la suite du projet, impliquant la fabrication de vitrages de

sécurité et l'étude de leur résistance. Avant d'aborder la seconde partie de la caractérisation, il est essentiel de distinguer clairement les deux volets principaux : la caractérisation du verre et celle des vitrages. Bien que le greffage du GMA ait été confirmé et que l'intercalaire sélectionné présente des propriétés mécaniques intéressantes, ces résultats ne garantissent pas que sa résistance physique demeurera aussi élevée une fois la lamination effectuée, d'où l'importance de la prochaine étude.

## 5.3 Caractérisation des laminés de verre

### 5.3.1 Perfectionnement du processus de lamination

Pour ce projet, comme l'équipe de recherche ne pouvait plus utiliser la presse DAKE précédemment en service faute d'un bris non réparable, il a été nécessaire d'élaborer une nouvelle méthode de lamination.

Afin de reproduire les conditions de lamination originale, une première méthode en étapes distinctes a été testée. Celle-ci consistait simplement à placer les échantillons assemblés, non pressés, dans un four à la température souhaitée pendant 15 minutes, puis à les presser sans chaleur sous 2 tonnes pendant 15 minutes supplémentaires (fig.5.10). Plusieurs températures ont été testées, soit 110, 100, 90 et 80 °C. Malgré les différents essais, une coloration jaunâtre apparaissait à chaque lamination, ce qui affectait la transmission de la lumière des films et témoignait d'un potentiel dommage structurel. Considérant que la température de fusion du co-PVB se situe entre 90 °C et 120 °C[98], il était essentiel de rester dans cette tranche de température. En d'autres cas, l'adhésion PVB-Verre serait fortement affectée. La température a toutefois été maintenue à 80 °C pour le reste des méthodes de lamination à des fins de comparaison. De plus, lors de tous les essais, des plaquettes métalliques aux dimensions de l'échantillon étaient utilisées afin d'assurer une pression et une chaleur uniformes.

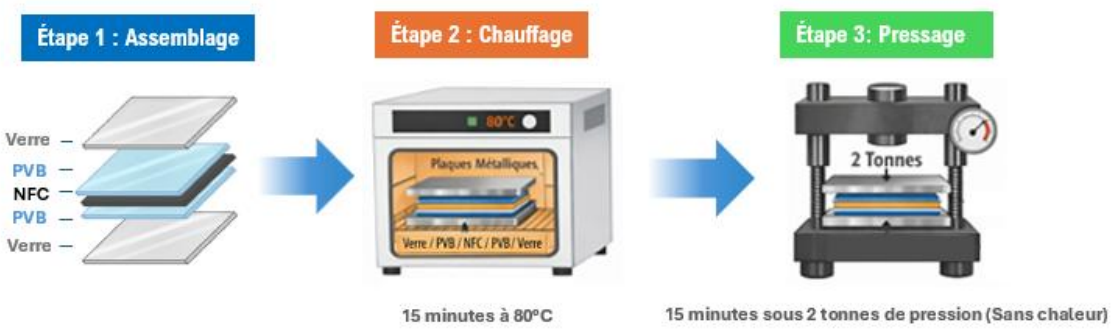



**Figure 5.10 Schéma expérimental de la méthode par étapes distinctes**

Une seconde méthode de lamination a été étudiée, cette fois avec une presse manuelle Carver modèle MHC pouvant atteindre 260 °C et 50 000 lb de pression. Comme les paramètres de lamination étaient exprimés en tonnes, une conversion a été nécessaire en fonction des dimensions des échantillons testés, à savoir 10 cm x 10 cm, ce qui correspond à une pression d'environ 460 lb. Comme la pression était réglée manuellement par une manivelle, atteindre la pression voulue était donc difficile et très variable. La faible pression comparée à la capacité de la presse n'a pas non plus contribué au succès du processus de lamination. Bien que la température des plateaux chauffants soit correctement maintenue pendant la lamination, la pression diminuait considérablement durant le temps imparti (15 minutes) (fig.5.11). De plus, les plateaux mesurant 22,8 x 22,8 cm² ne sont pas adaptés pour laminer l'ensemble des échantillons, puisque certains vitrages sont de 30 x 30 cm².




**Figure 5.11 Schéma expérimental de la méthode avec la presse manuelle**

Après avoir comparé les différentes techniques de lamination, la méthode décrite dans la section 4.4 utilisant la presse hydraulique, aux paramètres suivants : 110 °C sous 2 tonnes

pendant 30 minutes, a été sélectionnée. Elle était la plus appropriée pour le projet, tout en n'ayant pas eu d'impact négatif sur la transmission de lumière ou la structure. Étant entièrement automatisée, la presse facilitait l'obtention précise et efficace des paramètres désirés. Il est toutefois nécessaire de relever que l'utilisation de cette nouvelle presse ne garantit pas les mêmes résultats que ceux obtenus par le groupe de recherche, surtout en considérant l'absence de sellage sous vide. Ce dernier n'a pas pu être adapté au projet actuel.

### 5.3.2 Flexion 3 points

La première étape de la caractérisation des laminés de verre consiste en une étude statique. Ainsi, préalablement aux essais dynamiques, une analyse de flexion en trois points a été réalisée. Cette analyse, au cours de laquelle une force verticale est appliquée sur un échantillon supporté par deux appuis inférieurs, permet de quantifier la résistance mécanique du matériau sous charge. La figure 5.12 regroupe les mesures d'élongation relative, de contrainte et de module de Young selon les composites de NFC-PVB et les standards. Pour cette section du présent rapport, les standards utilisés sont le PVB (1 g et 2 g), ainsi que le verre standard sans film. Plusieurs masses ont été analysées afin de déterminer si cette variable avait un impact significatif sur la résistance mécanique des vitrages. Ainsi, un échantillon noté : « NFC-PVB 1g », correspond à un vitrage fait avec un intercalaire composé de 1g de NFC sec et 1g de PVB sec (2 couches de 0,5g). L'échantillon noté : « double » correspond, quant à lui, à un assemblage composé de trois feuilles de verre et deux intercalaires (NFC-PVB 1g). Des vitrages multicouches (2 intercalaires) ont également été étudiés dans un but de comparaison et de possibilité d'ouverture pour la suite du projet.

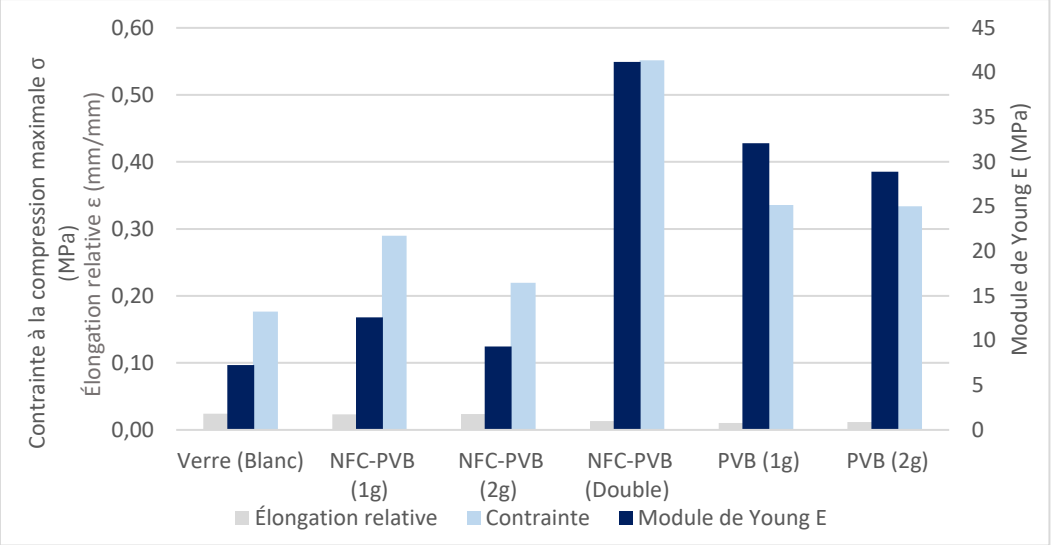



**Figure 5.12 Histogramme des résultats de flexion 3 points sur les composites NFC-PVB et les standards de PVB et de verre.**

En premier lieu, si les standards sont comparés, il apparaît que, comme attendu, le laminé de verre avec l'intercalaire de PVB augmente significativement la résistance générale du verre. En effet, les deux vitrages de PVB surpassent de 1,9 fois la valeur de contrainte du verre standard. Celui-ci avec une élongation relative de 0,024 mm/mm et un module de Young de 7,25 MPa pourrait être qualifié de cassant et faible. Ces résultats étaient toutefois attendus, en raison de la fragilité connue du verre. Pour ce qui est des standards de PVB, les résultats démontrent une similitude prononcée. De fait, le vitrage de PVB 1 g présente une valeur de contrainte de 0,336 MPa avec une élongation relative de 0,010 mm/mm et un module de Young de 32,11 MPa, tandis que celui de 2 g affiche des valeurs de 0,334 MPa, 0,012 mm/mm et 28,89 MPa respectivement. Cette similitude entre les données pourrait être justifiée par l'hypothèse que la fracture s'effectue à l'interface, ainsi la masse dans l'intercalaire n'influence pas les propriétés mécaniques globales en flexion 3 points. Dans ce sens, les résultats d'analyse des composites NFC-PVB devrait aussi corroborer cette hypothèse mais avec une valeur inférieure. Néanmoins, le composite de 1 g surpasse de 1,3 fois, 0,9 fois et 1,3 fois les valeurs de contrainte, d'élongation et de module de Young du composite de 2 g. En comparant les composites aux standards, il est possible de remarquer que ceux-ci surpassent le verre standard au niveau de la contrainte et du module de Young, signe que l'intercalaire augmente bien la

résistance mécanique du verre. Ceux-ci ne surpassent toutefois pas le PVB qui reste l'intercalaire le plus résistant en ce qui concerne les laminés de verre unicouche. Les résultats démontrent donc une meilleure interface pour le PVB pur.

En ce qui concerne les vitrages multicouches doubles, l'essai composite a permis de démontrer une résistance accrue en termes de contrainte et de module de Young. Ce composite, avec des valeurs de 0,55 MPa et de 41,21 MPa en contrainte et en module de Young, affiche les valeurs les plus élevées parmi tous les essais. Ces résultats pourraient être intéressants pour la suite du projet, surtout lorsque les résultats sont comparés avec les échantillons simple couche. En effet, la résistance du vitrage double est beaucoup plus importante que le double de la valeur du vitrage simple couche, surtout en termes de module de Young (x4), mais aussi présent en termes de contrainte. Considérant qu'un des objectifs du projet était d'atteindre la première classe de la norme UL752 portant sur les vitrages de sécurité. Les vitrages multicouches n'ayant pas été étudiés plus amplement par manque de temps, il apparaît évident de par nos résultats qu'ils seront nécessaires pour l'atteinte de cet objectif.

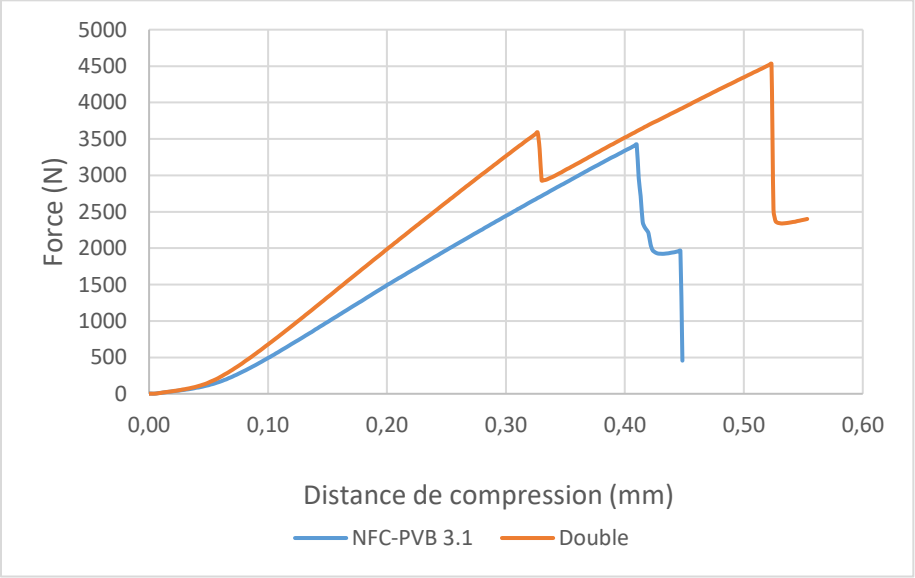



**Figure 5.13 Courbe Force-Compression des vitrages NFC-PVB unicouche et multicouche.**

Dans ce sens, la figure 5.13 apporte un visuel intéressant pour l'uniformité des vitrages. En effet, la courbe du composite NFC-PVB 3.1 (bleu) présente une pente raide et uniforme indiquant que l'adhésion entre l'intercalaire et les feuilles de verre est assez grande pour

ne pas affecter celui-ci. La courbe du composite double, quant à elle, affiche deux brisures franches à deux forces distinctes, justifiées par l'aspect multicouche de ce vitrage. Il apparaît que l'adhésion entre les intercalaires et le verre a bien fonctionné dans ce cas. Il est également intéressant de noter que l'ensemble des essais réalisés avec le composite NFC-PVB 3 présente des courbes similaires et uniformes. La figure 5.13 fait seulement office d'exemple afin d'alléguer le présent rapport.

Suite à l'analyse des données de flexion en 3 points, il apparaît que la masse n'influence pas ou très peu la résistance mécanique du vitrage. Dans ce sens, étant donné que la masse de 1 g a démontré une légère supériorité et qu'elle utilise moins de matière, celle-ci sera conservée pour la suite du projet. Les composites de NFC-PVB ont démontré des valeurs intéressantes de contrainte et de module de Young, supérieures aux valeurs du verre standard. Bien qu'inférieures aux valeurs du PVB, celles-ci soulignent que le matériau est résistant et très peu ductile. Cette faible ductilité pourrait affecter négativement la suite des résultats dynamiques en matière d'énergie absorbée. L'étude dynamique sera abordée dans les deux sections suivantes.

### 5.3.3 Puits de chute

L'étude dynamique d'un matériau vise à caractériser sa réponse lorsqu'il est soumis à des sollicitations dynamiques. Ce type d'analyse fournit des données essentielles pour évaluer de façon plus réaliste la résistance de celui-ci, en tenant compte des conditions actuelles et applications visées du projet. Dans notre cas, rappelons que la problématique centrale concerne la vulnérabilité du verre standard face à l'intensification des conditions météorologiques extrêmes et des actes de violence, compromettant la sécurité résidentielle. La première phase de l'étude dynamique repose sur les essais de puits de chute, une analyse dynamique à basse vitesse consistant à élever un impacteur à une hauteur déterminée (1,10 m), puis à le laisser percuter l'échantillon placé dans la partie inférieure de l'appareil (section 4.6.2).

Les mesures obtenues lors des essais sont présentées dans la figure 5.14. Les vitrages composites, ainsi que ceux à base de PVB, ont été réalisés en triplicata dans un but de reproductibilité et de comparaison. Lors de cette analyse par puits de chute, tous les

vitrages ont été brisés, ce résultat était attendu au vu du type d'impact réalisé. De ce fait, la présente section sera concentrée sur la force nécessaire pour briser ces dernières.

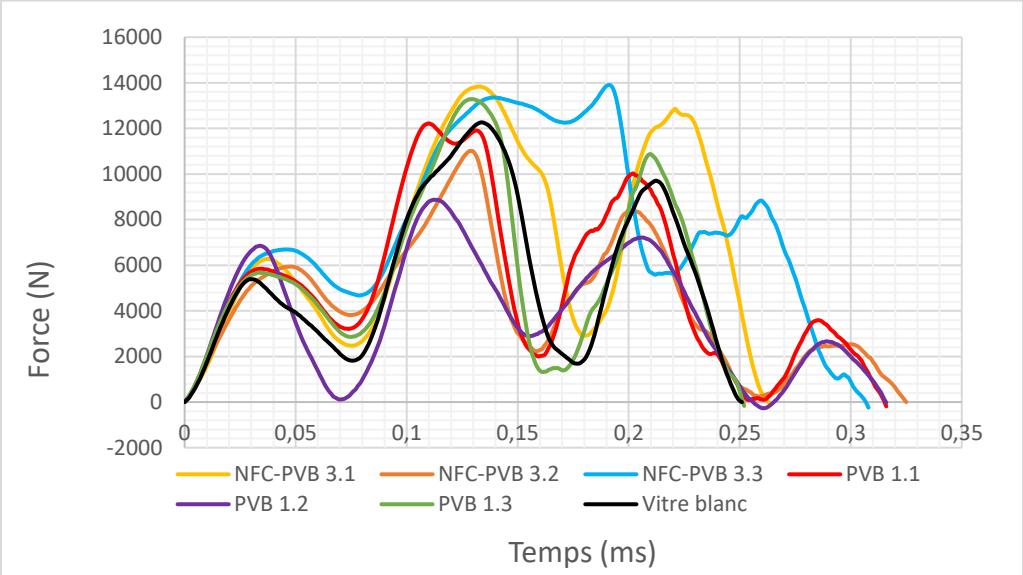



**Figure 5.14 Courbe d'impact des vitrages NFC-PVB et des standards de PVB et de verre.**

En observant la figure 5.14, il est possible de remarquer que la majorité des vitrages et standards possède une courbe avec trois pics distincts. Ceux-ci, associés aux différentes couches de verre franchies, informent sur la résistance de chaque vitrage à une vitesse connue (4,64 m/s). Tout comme les sections précédentes, la courbe du verre standard fait office de blanc d'analyse et de référence à atteindre au minimum. L'hypothèse associée à cette analyse repose sur la variation observée entre les courbes composites. En effet, si celles-ci dépassent la courbe du verre ou présentent un décalage notable, ces différences peuvent être attribuées à l'effet de l'intercalaire. Cette relation théorique se reflète dans les données présentées à la figure 5.14, où l'ensemble des vitrages expérimentaux présente un décalage. Il est toutefois à noter que les données de la présente analyse ont été adaptées aux dimensions réelles des échantillons. De fait, le support circulaire de l'appareil de 76 mm ne permettait pas un soutien uniforme des échantillons carrés de 30 x 30 cm², d'où l'adaptation. Au sein d'un même composite, les courbes varient de manière non négligeable. Cette variation pourrait être associée à la lamination non uniforme des échantillons. En effet, certains échantillons se sont délaminés suite à l'impact. En observant les courbes, il apparaît que les essais 3.1 et 3.3 des vitrages composites sont

ceux ayant présenté le plus grand effet d'intercalaire avec une augmentation de force respective de 13 % et 9 % par rapport au verre standard. Les données de l'essai 3.2, malgré le décalage, se situent en majorité sous la courbe du blanc d'analyse. Ce résultat pourrait de nouveau être associé à la délamination, toutefois, cet échantillon est celui dont l'assemblage a été le mieux conservé suite à l'impact. Dans ce sens, une faiblesse préétablie dans une ou l'ensemble des feuilles de verre pourrait expliquer ce résultat. Une situation similaire est observée avec l'échantillon de PVB 1.3, dont la courbe de verre surpasse majoritairement celle du vitrage. Contrairement à ce qui était attendu, les vitrages composites NFC-PVB présentent des valeurs de force supérieures à celles du PVB. Ces résultats pourraient laisser penser à de mauvaises conditions de lamination pour ce dernier. Or, trois essais, NFC-PVB 3.3, PVB 1.1 et PVB 1.2, montrent l'apparition d'un quatrième pic autour de 0,29 ms, absent des autres courbes. Ce pic supplémentaire pourrait signifier une forte intervention de l'intercalaire lors de l'impact. Dans ce cas, le deuxième et le troisième pic correspondent respectivement au début et à la fin de l'action de l'intercalaire, alors qu'une courbe limitée à trois pics témoigne davantage d'un intercalaire peu efficace. Ainsi, bien que l'essai NFC-PVB 3.1 présente la force maximale parmi les composites, sa courbe à trois pics indique une contribution limitée de l'intercalaire, réduisant son intérêt pour le projet. Une observation similaire est faite pour l'échantillon NFC-PVB 3.2 dont l'absence d'un quatrième pic suggère un manque d'adhésion entre l'intercalaire et le verre, en plus d'une force réduite. Dans ce contexte, les essais présentant une courbe à quatre pics correspondent aux intercalaires ayant exercé l'influence la plus significative sur la résistance dynamique à basse vitesse des vitrages. Pour faire suite à l'analyse des courbes d'impact, le tableau 5.3 rassemble les valeurs d'énergie absorbée associées à chaque essai de la figure 5.12. Ces valeurs sont essentielles pour la suite de l'étude dynamique portant sur les essais balistiques. En effet, l'énergie absorbée établit une référence pour le choix de munitions (4.6.3). Dans ce sens, une énergie maximale approximative de 400 J est recherchée pour ces essais.

**Tableau 5.4 Valeurs d'énergie absorbée lors de l'analyse par puits de chute.**

| Échantillons | | Énergie absorbée (J) |
|---|---|---|
| **NFC-PVB** | Minimum | 246,02 |
| | Moyenne | 324,15 |
| | Maximum | 401,59 |
| **PVB** | Minimum | 209,13 |
| | Moyenne | 248,25 |
| | Maximum | 280,94 |
| **Verre standard** | | 243,20 |

L'interprétation des données de l'analyse par puits de chute a permis de démontrer l'effet des différents intercalaires et d'établir une référence d'énergie maximale à atteindre lors des essais suivants. Les vitrages composites ont démontré des résultats prometteurs, en particulier pour l'essai 3.3 (NFC-PVB) qui a enregistré une force maximale de 13 901 N pour une énergie absorbée de 401,59 J. Il est toutefois important de préciser que les essais 3.1 à 3.3 (NFC-PVB ou PVB) sont notés de cette façon uniquement pour représenter les échantillons en triplicata. Ces derniers ne correspondent donc pas nécessairement aux essais 3.1 à 3.3 de la prochaine section.

### 5.3.4 Essais balistiques

La présente section porte sur les essais balistiques, une dynamique à plus haute vitesse. Bien que ces essais présentent un grand intérêt pour la problématique du projet, peu de données quantitatives peuvent être recueillies après le tir. Le nombre de vitrages étant limité (N=7), les résultats sont encore au stade préliminaire. Une vidéo haute vitesse est récupérée pour chaque échantillon, toutefois, afin de caractériser les vitrages, deux paramètres sont sélectionnés : le cône de fracture et la profondeur de pénétration. Le coefficient de Johnson, associé à la déformation d'un matériau, est également calculé à l'aide des résultats de l'étude statique et dynamique. Au cours de cette dernière phase de l'étude dynamique, l'arme (revolver Smith & Wesson [canon de 151 mm]) et le type de munition (Remington UMC de calibre .38 spécial +P) sont fixés et seule la masse de poudre constitue le paramètre variable. En effet, si le projectile ne perfore pas

complètement le vitrage, alors la masse de poudre est augmentée et inversement. Comme souligné à la section 4.6.4, pour les matériaux vitreux, la perforation se produit avant même que le projectile soit sorti du matériau. En effet, avant l'impact, une partie de l'énergie du projectile se transfère au matériau, créant ainsi une onde de fracture. Lorsque la pointe du projectile entre en contact avec le matériau, les lignes se propagent, d'où l'importance de l'énergie cinétique lors de l'impact. Dans le cas du présent projet, l'ensemble des échantillons a subi une pénétration complète (perforation) à l'exception de l'échantillon PVB 1.3. Les projectiles ayant traversé la totalité du matériau, la profondeur de pénétration est donc supérieure à l'épaisseur de celui-ci (>9,5 mm). Dans le cas de l'échantillon PVB 1.3, le projectile est entièrement arrêté par la couche protectrice de polycarbonate présente à l'avant de l'échantillon lors des tests. Ce film de polycarbonate constitue une restriction de sécurité établie par nos collaborateurs au département de balistique (LSJML), mais porte à discussion sur le pouvoir réel d'arrêt de notre vitrage. La profondeur de pénétration est nulle, certes, mais le projectile n'a pas atteint notre vitrage. Ainsi, l'étude de ce paramètre n'apportant pas davantage d'informations sur la perforation et le comportement du projectile dans le vitrage, il ne sera pas abordé par la suite. La figure 5.15 rassemble donc uniquement les valeurs de cône de fracture, de vitesse d'impact et d'énergie à la bouche du canon pour chaque échantillon et chaque standard. Il est également important de noter qu'un seul tir central peut être effectué pour chacune des énergies cinétiques utilisées. Il est nécessaire de réaliser un balayage d'énergie pour déterminer la valeur de perforation. Toutefois, seulement quatre vitrages composites (NFC-PVB) et trois standards (PVB) sont à notre disposition, en raison du grand délai de fabrication (env. 1 mois pour 7 vitrages). L'énergie à la bouche du canon est donc considérée comme une variable. Étant donné que le premier vitrage est perforé, la masse de poudre est réduite lors du second essai et ainsi de suite jusqu'à l'arrêt du projectile. Cette relation s'observe dans les valeurs décroissantes d'énergie et de vitesse.

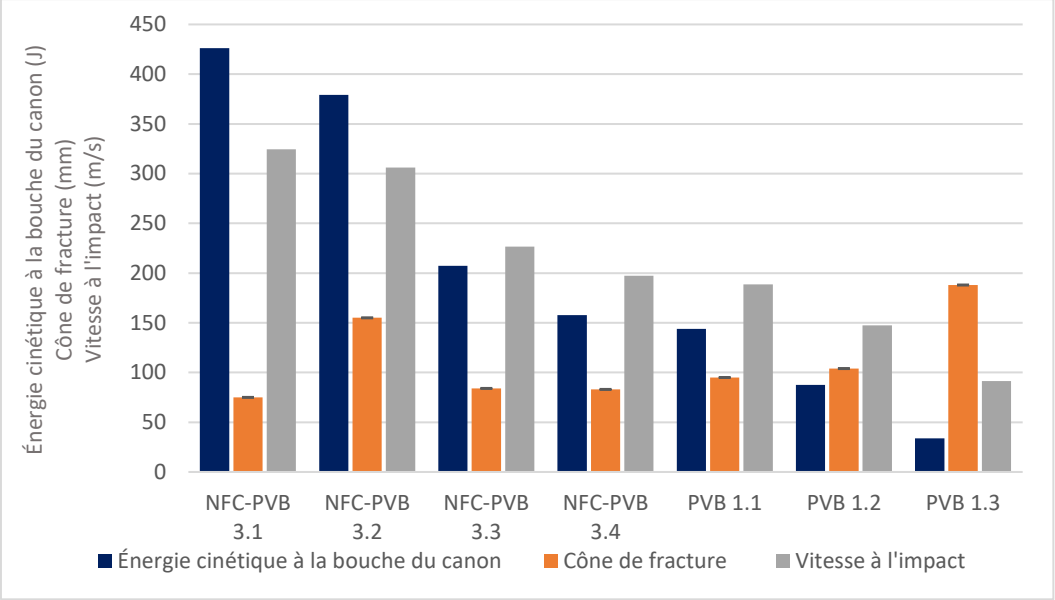



**Figure 5.15 Relation entre l'énergie, le cône de fracture et la vitesse pour chaque échantillon.**

Les valeurs de cône de fracture représentées en orange dans la figure 5.15 permettent d'obtenir plusieurs informations intéressantes sur l'impact. En effet, à la section 4.6.4, il est précisé que le pouvoir d'arrêt d'un matériau vitreux est dicté par les lignes de fracture. Lorsque le projectile entre en contact avec la cible, l'énergie qui est transférée au matériau forme d'abord une fracture en cercle. Au-delà d'une force critique, cette fracture se propage en profondeur de façon conique, créant ainsi le cône de fracture, aussi appelé cône hertzien[89,99] (fig. 5.16).

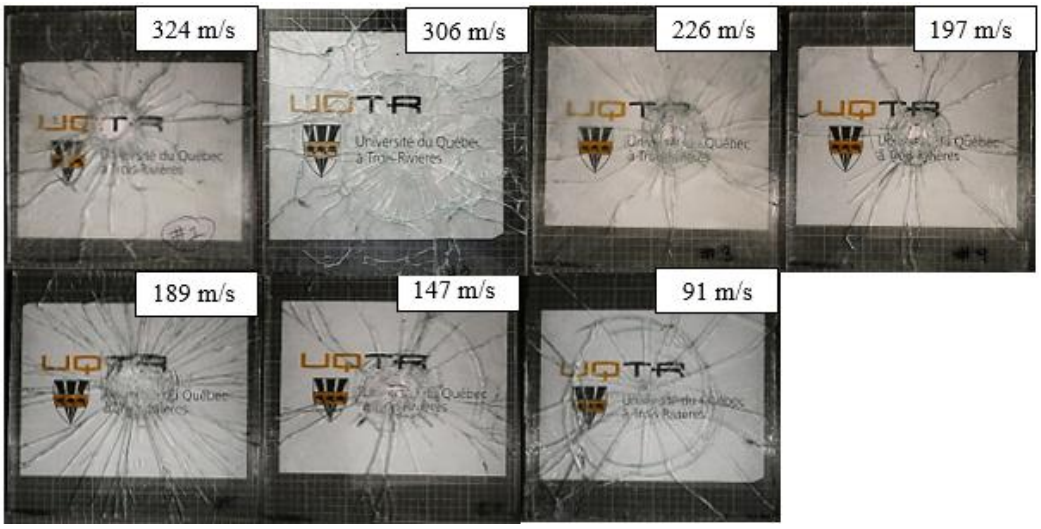



**Figure 5.16 Évolution du cône de fracture en fonction de la vitesse.**

La caractérisation de ce phénomène repose sur la mesure du diamètre de la plus grande fracture concentrique. Ainsi, un diamètre plus grand indique une absorption d'énergie plus élevée et, par conséquent, un pouvoir d'arrêt supérieur. Une situation similaire est visible avec les lignes de fracture où leur vitesse de formation informe sur le pouvoir d'arrêt du matériau[100]. Les valeurs présentées à la figure 5.15 suivent cette tendance. En effet, le vitrage composite NFC-PVB 3.2, par exemple, présente une valeur de 155 mm, le diamètre le plus élevé parmi les composites. Ce résultat plus élevé est intéressant, car comme mentionné précédemment, il se traduit par un important pouvoir d'arrêt. Cette interprétation est appuyée par la solidité physique de cet échantillon. En effet, la figure 5.14, présentant l'évolution du cône de fracture sur les vitrages en fonction de la vitesse, montre le vitrage en question à 306 m/s. Après l'impact, celui-ci se brise en plusieurs morceaux. Ce bris peut se traduire de plusieurs manières. Tout d'abord, en suivant la logique précédente, le vitrage peut avoir absorbé une telle quantité d'énergie que celui-ci se briserait. Ce patron inattendu peut également indiquer une mauvaise lamination entre les feuilles de verre et l'intercalaire ou encore une mauvaise qualité de verre affectant ainsi l'ensemble de l'assemblage. En observant le reste des données, il est possible dans un premier temps de remarquer que deux échantillons (NFC-PVB 3.3 et 3.4) présentent des valeurs très similaires avec respectivement 84 et 83 mm de diamètre. Le dernier essai composite (NFC-PVB 3.1) présente, quant à lui, la valeur la plus faible avec 75 mm de diamètre. Cette faible valeur peut être en partie justifiée par la lamination du vitrage (fig.5.17).

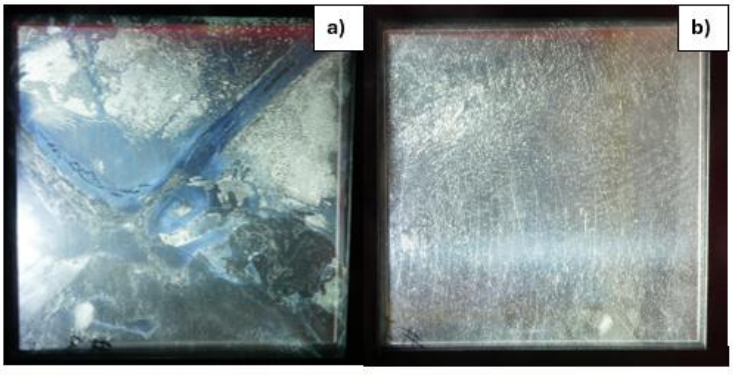



**Figure 5.17 Représentation visuelle de l'état de la lamination des vitrages a) composites NFC-PVB 3.3 et b) standard PVB 1.3 lors des essais balistiques.**

En effet, à la figure 5.17, il est possible de voir deux exemples de l'état de la lamination lors des tests. L'aspect givré présent chez les deux vitrages indique une mauvaise lamination surtout en ce qui a trait au PVB. Au niveau du composite (a), il est possible de voir des zones transparentes et d'autres translucides. Cette différence dans l'uniformité du film peut également être justifiée par une lamination inadéquate ; cependant, ces zones semblent être davantage liées à une répartition inégale du PVB sur le film de nanocellulose lors de son séchage. Il est crucial de considérer ces facteurs lors de l'analyse actuelle, car ils peuvent influencer le pouvoir d'arrêt des vitrages. En effet, pour les vitrages standards (PVB), une augmentation progressive du cône de fracture s'observe parallèlement à la diminution de la vitesse. Ce phénomène est attendu, car l'énergie d'un projectile à 189 m/s est inévitablement supérieure à celle d'un autre à 91 m/s. Dans ce sens, un diamètre de 188 mm corrobore ce fait, car ce vitrage (PVB 1.3) est le seul ayant arrêté le projectile entièrement.

D'un autre côté, afin de compléter l'interprétation des essais balistiques, le coefficient de Johnson de chaque type de vitrage est étudié. Afin de bien situer les résultats, il est important de se rappeler que ce coefficient permet de quantifier le niveau d'endommagement d'un matériau (section 4.6.4). Ainsi, un facteur élevé indique que le matériau est fortement endommagé[35].

En comparant les valeurs résumées dans le tableau 5.4, il est possible de remarquer que le coefficient des vitrages composites augmente de 16 % par rapport au PVB. Cette augmentation vient soutenir l'interprétation précédemment faite, tout en indiquant que les vitrages NFC-PVB sont plus fortement endommagés que ceux de PVB.

**Tableau 5.5 Valeurs de coefficient de Johnson des vitrages composites et standards.**

| | **Coefficient de Johnson Pa/Pa** |
|---|---|
| **NFC-PVB** | 71,1 |
| **PVB** | 61,3 |

L'analyse des résultats montre que malgré les résultats prometteurs des essais par puits de chute, les vitrages ne résistent pas à l'énergie attendue en conditions de tir. Les vitrages

jugés intéressants par puits de chute (ex. NFC-PVB 3.3), ne rayonnent absolument pas ici. En effet, après plusieurs tentatives, seul un échantillon arrête complètement le projectile d'une énergie à la bouche du canon de 33,7 J correspondant à une vitesse de 91 m/s. Cette valeur, 92 % inférieure à celle prévue de 400 J, laisse penser à une influence au niveau de la lamination ou encore de la qualité des produits de base, comme le verre.

### 5.3.5 Discussion et conclusion

Cette dernière section, dédiée à l'étude statique et dynamique des laminés de verre, avait pour objectif de caractériser les vitrages et d'évaluer leur résistance face à des tirs réels conformément à la norme UL752. Lors de l'étude statique, il a été observé que la masse de matière de chaque molécule de base (NFC ou PVB) dans l'intercalaire n'impactait pas significativement la résistance mécanique en flexion. Les vitrages fabriqués avec 1 g de produit ont même présenté une légère supériorité, justifiant leur utilisation pour la suite de la caractérisation. Ce résultat s'inscrit dans la continuité des travaux de Mariem Lassoued, M.Sc.A., qui avait démontré la performance du ratio 50:50 utilisé dans ce projet. Le tableau 5.6 rassemble les principaux résultats de la caractérisation des vitrages à l'exception de certaines valeurs obtenues lors des essais balistiques, pour lesquelles le calcul d'une valeur moyenne n'était pas réalisable.

**Tableau 5.6 Résumé des principaux résultats de la caractérisation des vitrages**

| Analyse | Propriété | Échantillon assemblé | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Verre (Blanc) | NFC-PVB* | PVB** |
| **Flexion 3 points** | Contrainte à la compression (MPa) | 0,18 | 0,29 | 0,34 |
| | Élongation relative (mm/mm) | 0,024 | 0,023 | 0,011 |
| | Module de Young (MPa) | 7,25 | 12,59 | 32,11 |
| **Puit de chute** | Énergie absorbée (J) | 243,20 | 324,15 | 248,25 |
| **Essai balistique** | Coefficient de Johnson (Pa/Pa) | --- | 71,1 | 61,3 |

*Pour l'analyse de flexion à 3 points, les valeurs de l'échantillon NFC-PVB 1g ont été rapportées.

**Les valeurs de l'échantillon PVB 1g ont aussi été rapportées.

En effet, les vitrages composites de NFC-PVB ont surpassé le verre standard en termes de contrainte et de module de Young, confirmant ainsi leur rigidité élevée. Ces propriétés soulignent que le matériau est résistant et très peu ductile. Leur faible ductilité demeure

toutefois un enjeu important, puisqu'elle limite la capacité d'absorption d'énergie, un paramètre déterminant pour la résistance balistique.

À l'opposé, les données obtenues lors des essais de puits de chute ont révélé des résultats plus prometteurs pour les intercalaires contenant la NFC. En effet, celles-ci ont permis de déterminer l'énergie maximale pouvant être absorbée par les échantillons s'élevant à une force maximale de 13 901 N pour une énergie absorbée de 402 J. Lors de la seconde partie de l'étude dynamique, les vitrages étaient soumis à cette même énergie maximale lors d'essais balistiques. Bien que les résultats de l'analyse par puits de chute aient démontré une grande résistance mécanique, aucun des vitrages n'a résisté à l'énergie attendue lors des tirs réels. Dans le cas des matériaux composites, l'énergie à la bouche du canon a été fixée à 426 J, puis diminuée après chaque perforation. Malgré une diminution de 268 J, déjà majeure, le projectile n'a pas été arrêté et il a traversé entièrement le matériau. L'énergie a donc été diminuée davantage pour la suite des essais avec le PVB. Initialement établis à 144 J, ils ont dû descendre, eux aussi, jusqu'à la valeur minimale de 33 J pour arrêter complètement le projectile. Cette mesure, largement inférieure à l'énergie de perforation prévue, pourrait suggérer une influence externe. En effet, en comparaison aux travaux antérieurs, l'énergie de perforation obtenue est significativement inférieure aux 643 J rapportés dans le doctorat de Chloé Maury, Ph. D.

Cet écart marqué entre les résultats obtenus et ceux rapportés dans la littérature suggère l'influence de facteurs externes liés au protocole expérimental. Plusieurs différences méthodologiques peuvent expliquer cette diminution des performances, notamment le développement d'un nouveau processus de lamination, l'uniformité inadéquate des intercalaires, la modification de surface des NFC, le retrait de certaines étapes du protocole de fabrication ou encore les paramètres ultrasoniques limités.

En effet, la méthode de lamination sélectionnée dans le cadre de ce projet, ne permettait pas de retirer efficacement les bulles d'air présentes entre les feuilles de verre. Cette imperfection dans l'assemblage peut avoir eu un impact majeur sur l'adhésion entre l'intercalaire et le verre, engendrant donc une perte de résistance générale. Dans cette optique, l'uniformité des films entrait également en compte dans la performance du processus de lamination, puisqu'elle conditionnait l'adhésion des couches externes de

PVB, ajoutées au film central de NFC, avec les feuilles de verre. Cette non-uniformité engendrait donc des zones de faiblesse ne permettant pas à l'énergie de bien se répartir dans l'échantillon. D'un autre côté, bien que la modification de surface des NFCs ait auparavant amélioré la résistance mécanique et la flexibilité, une diminution de l'élongation et de l'énergie absorbée a été observée dans la présente étude. Cependant, en considérant les résultats encourageants déjà obtenus lors des travaux antérieurs et l'amélioration de la résistance des intercalaires qui en découlait, une autre méthode de modification n'a pas été envisagée au cours de ces recherches. De plus, il est important de rappeler que plusieurs étapes du protocole de fabrication, dont la centrifugation des MFCs, ont été retirées au cours de ces travaux, ce qui a pu modifier la structure finale du matériau. D'un aspect plus général, les conditions expérimentales de fabrication des vitrages feuilletés, difficiles à contrôler, peuvent également avoir influencé les résultats, car les étapes commerciales retrouvées dans la littérature n'étaient pas adaptables au présent projet, compte tenu des ressources expérimentales à disposition. Finalement, l'ajout d'ultrasons constitue un autre facteur à considérer, puisque seules deux fréquences ont été étudiées parmi les intervalles proposés. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour optimiser ces paramètres et mieux comprendre leur influence sur la performance balistique.

# Chapitre 6 - Conclusions

Plusieurs vitrages renforcés sont présents sur le marché actuel, or très peu sont écologiques. En effet, l'intercalaire le plus utilisé est le polyvinyl butyral (PVB), un polymère d'origine pétrolière, non biodégradable et dispendieux (env. 500 $ CAD/kg [8]). La nanocellulose, par ses multiples applications et propriétés prometteuses (transparence, résistance mécanique, etc.), offrait donc une avenue intéressante. Toutefois, il a été démontré que son caractère hydrophile affectait fortement l'adhésion au verre dans un concept de vitrages de sécurité. Au cours de ce projet, il a donc été question du développement d'un intercalaire à la fois résistant, transparent et plus écologique que le PVB traditionnel.

Lors de la caractérisation des intercalaires, plusieurs composites se sont démarqués, or seulement un couple a été conservé. En effet, l'intercalaire 40 kHz-0 % a présenté une meilleure biréfringence pour une transmission de lumière au-dessus du standard tout en conservant une stabilité entre la résistance et la flexibilité. Suite à la lamination, les résultats ont toutefois démontré une certaine contradiction. Lors de l'étude statique en flexion, les vitrages composites ont surpassé le verre standard, démontrant ainsi l'utilité de l'intercalaire dans la résistance générale. Malgré cela, les résultats se traduisaient également par une faible ductilité, allant à l'encontre des résultats de puits de chute, un test dynamique à basse vitesse. En effet, au cours de la première partie de cette étude dynamique, une énergie maximale de 402 J a été déterminée. Cette énergie, supérieure à celle précédemment obtenue par notre groupe de recherche, indiquait que les vitrages pourraient potentiellement résister à un tir de cette énergie. Or, suite aux essais balistiques, seul un vitrage a permis d'arrêter le projectile, mais avec un gros bémol. La valeur d'énergie a dû être abaissée jusqu'à 33 J pour arrêter complètement le projectile, et ce, pour un intercalaire de PVB pur. Cette valeur, largement inférieure à l'énergie de perforation prévue avec le restant des résultats contradictoires, nous amène à la conclusion d'une influence externe non prise en compte.

Plusieurs facteurs pourraient être en cause ici. Tout d'abord, une mauvaise homogénéité des films composites NFC-PVB est à considérer dans les résultats obtenus. Suite à la

lamination, deux zones distinctes étaient présentes sur l'ensemble des échantillons composites indiquant une adhésion verre-intercalaire très variée. De plus, malgré l'ajustement des paramètres de lamination, ceux-ci pourraient être plus amplement étudiés. Les vitrages de PVB présentaient un aspect givré, ce qui indique possiblement une température trop faible lors de la lamination. Finalement, la qualité des matériaux de base comme le verre serait également à réviser. Les feuilles de verre standard ont été obtenues d'un marchand local choisi antérieurement par le groupe de recherche. Plusieurs paramètres de fabrication ou encore d'entreposage sont inconnus de notre part. Une faiblesse au niveau du verre affecterait donc nécessairement la résistance de celui-ci, malgré l'intercalaire. Les résultats de l'étude dynamique à haute vitesse ne correspondent pas à ceux attendus à partir des travaux antérieurs de notre groupe de recherche. Cette divergence suggère que certains paramètres de lamination ou de fabrication devront être réévalués. Malgré ces résultats inattendus, le présent projet confirme néanmoins que le greffage sous ultrasons du GMA en surface de la nanocellulose améliore les propriétés mécaniques du matériau.

Par rapport aux travaux antérieurs, ce projet a permis plusieurs avancées significatives, entre autres en ce qui concerne l'impact des ultrasons sur la modification de chimie de surface. Bien que peu de fréquences ont été analysées, ces dernières ont permis de retirer complètement l'initiateur de polymérisation, le persulfate d'ammonium, dont la toxicité avait déjà été soulevée. Cet ajout au processus de greffage constitue une amélioration importante par rapport aux protocoles précédents. D'un autre côté, le processus de fabrication des intercalaires a également été revu en profondeur permettant ainsi de réduire le temps total de production tout en améliorant ou en conservant certains paramètres, comme la contrainte et la transmission de lumière. Le processus de lamination a, lui aussi, été étudié et perfectionné menant à une meilleure compréhension des paramètres critiques nécessaires à une lamination efficace et leur influence sur le comportement du vitrage final. Enfin, une amélioration de la résistance mécanique à basse vitesse a été observée, ce qui demeure encourageant pour la suite du projet, même si cette tendance n'a pas été reproduite lors des résultats dynamiques. Ainsi, ce projet se distingue des travaux antérieurs non seulement par le perfectionnement des paramètres de greffage, mais

également par l'identification des éléments leviers permettant l'amélioration de la performance des vitrages feuilletés à base de nanocellulose.

Dans une application, comme celle visée, le matériau doit combiner résistance, transparence et flexibilité. Bien que la certification UL 752 n'ait pas pu être atteinte, les résultats obtenus apportent des informations essentielles sur les limites actuelles des intercalaires à base de nanocellulose et sur les paramètres à optimiser. Ces observations ouvrent plusieurs perspectives pour la suite du projet. D'une part, les vitrages n'ont pas encore été testés en contexte de vandalisme ou sous conditions météorologiques extrêmes. En cas de résistance satisfaisante, ce type de vitrage pourrait trouver une application pertinente dans un milieu plus domestique et industriel, au lieu de la protection nationale initialement visée (armée, police, etc.). D'autre part, une analyse économique constituerait une avenue pertinente pour évaluer la viabilité industrielle de ces matériaux. Le perfectionnement des procédés demeure toutefois déterminant. En effet, le processus de lamination, en particulier, s'est révélé central dans plusieurs résultats majeurs, notamment la diminution de la résistance mécanique à haute vitesse. L'adaptation d'un procédé industriel pourrait représenter une voie prometteuse pour atteindre les performances requises et viser l'accréditation UL752. Enfin, la précision des paramètres de greffage sous ultrason devra également être approfondie afin de mieux définir les limites et le potentiel d'optimisation de ce protocole. Ainsi, bien que le présent projet soit encore au stade expérimental, la nanocellulose demeure une option prometteuse, dont le potentiel dépend fortement de l'optimisation des procédés de fabrication

# Bibliographie


1. Dellieu, L., Leybros, P., & Jeanfils, J. (2018). Are Laminated Security Glazing Standards Still Adapted to the Current Demand ? *Challenging Glass Conference Proceedings*, 783-790 Pages. https://doi.org/10.7480/CGC.6.2198

2. Weller, B., Unnewehr, S., Tasche, S., & Härth, K. (2009). *Glass in Building : Principles, Applications, Examples* (1er edition). Institut für internationale Architektur-Dokumentation GmbG & Co.

3. Zhang, X., Hao, H., Shi, Y., & Cui, J. (2015). The mechanical properties of Polyvinyl Butyral (PVB) at high strain rates. *Construction and Building Materials*, *93*, 404-415. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.04.057

4. Mackay, G. M., Siegel, A. W., & Hight, P. V. (1970). *Tempered versus HPR Laminated Windshields : A Comparative Study of United Kingdom and United States Collisions*. 700911. https://doi.org/10.4271/700911

5. Weimar, T., & Andrés López, S. (2018). Research on Thin Glass-Polycarbonate Composite Panels. *Challenging Glass Conference Proceedings*, 271-280 Pages. https://doi.org/10.7480/CGC.6.2148

6. Doss, K. T., O'Sullivan, D. A., & Slotnick, J. A. (2020). Physical Security Concepts and Applications. Dans *The Professional Protection Officer* (p. 409-432). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817748-8.00037-7

7. Build. (2024). *Laminated glass*. Build. https://build.com.au/laminated-glass

8. Millipore Sigma. (2024). *Polyvinyl butyral* [Commercial]. Millipore Sigma. https://www.sigmaaldrich.com/CA/en/product/sigma/p110010?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=20674735406&utm_content=157607442151&gclid=Cj0KCQiAh8OtBhCQARIsAIkWb68hDWkixegCXjZwmpQkIZRjOq1MrxsGfmlY4qXO1hQLCrfT-yoyD4oaAkLhEALw_wcB

9. Market Report World. (2026). *PVB Film Market Size, Share, Growth, and Industry Analysis, By Type (Standard Film, High Performance Film), By Application (Automotive, Architectural, Photovoltaic Glass, Others), Regional Insights and Forecast From 2026 To 2035* [Commercial]. Market Report World. https://www.marketreportsworld.com/market-reports/pvb-film-market-14716733

10. Wang, M., Miao, X., Li, H., & Chen, C. (2021). Effect of Length of Cellulose Nanofibers on Mechanical Reinforcement of Polyvinyl Alcohol. *Polymers*, *14*(1), 128. https://doi.org/10.3390/polym14010128

11. Palmer, A. M. J., & Cohen, D. H. (s. d.). Adapting to the Digital Age- Strategic Change in the Pulp and Paper Sector. *BioProducts Business*, *5*(7).

12. Zhang, Q., Zhang, L., Wu, W., & Xiao, H. (2020). Methods and applications of nanocellulose loaded with inorganic nanomaterials : A review. *Carbohydrate Polymers*, *229*, 115454. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115454

13. Kramar, A., & González-Benito, F. J. (2022). Cellulose-Based Nanofibers Processing Techniques and Methods Based on Bottom-Up Approach—A Review. *Polymers*, *14*(2), 286. https://doi.org/10.3390/polym14020286

14. Dufresne, A. (2012). *Nano-cellulose : From nature to high performance tailored materials*. De Gruyter.

15. Mohanty, S., Nayak, S. K., Kaith, B. S., & Kalia, S. (2015). Nanomaterials. Dans *Polymer Nanocomposites Based on Inorganic and Organic Nanomaterials* (p. 600). Scriverner Publishing LLC.

16. Maury, C. (2019). *Développement d'intercalaires à base de nanocellulose pour armer des vitrages sécuritaires et de protection balistique*. Université du Québec à Trois-Rivières.

17. Lassoued, M. (2020). *La modification de la chimie de surface des nanofibrilles de cellulose pour une application dans les vitrages de sécurité et/ou pare-balles*.

18. Govindarasu, M., Palanisamy, S., George Joy, J., Sharma, G., You, S., & Kim, J.-C. (2025). Advances of nanocellulose and cellulose-based derivatives for biomedical applications. *Cellulose*, *32*(10), 5735-5762. https://doi.org/10.1007/s10570-025-06576-x

19. Hansini, A. M. P., Galpaya, G. D. C. P., Gunasena, M. D. K. M., Abeysundara, P. M., Kirthika, V., Bhagya, L., Gunawardana, H. D. C. N., & Koswattage, K. R. (2025). From Nature to Innovation : Advances in Nanocellulose Extraction and Its Multifunctional Applications. *Molecules*, *30*(13), 2670. https://doi.org/10.3390/molecules30132670

20. Research and Markets. (2023). *Global Nanocellulose Market by Type (MFC & NFC, CNC/NCC), Raw Material (Wood, Non-wood), Application (Paper & Pulp, Composites, Paints & Coatings, Biomedical & Pharmaceuticals, Electronics & Sensors), and Region—Forecast to 2030* (p. 185). Research and Markets. https://www.researchandmarkets.com/report/nanocellulose

21. De Oliveira, G. R., De Andrade, C., Sotomaior, C. S., & Costa, L. B. (2021). Advances in nanotechnology and the benefits of using cellulose nanofibers in animal nutrition. *Veterinary World*, 2843-2850. https://doi.org/10.14202/vetworld.2021.2843-2850

22. Rol, F., Belgacem, N., Gandini, A., & Bras, J. (2018). Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Progress in Polymer Science*, *88*(1), 241-264. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002

23. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007). Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, *8*(8), 2485-2491. https://doi.org/10.1021/bm0703970

24. Ren, Y., Linter, B. R., & Foster, T. J. (2020). Cellulose fibrillation and interaction with psyllium seed husk heteroxylan. *Food Hydrocolloids*, *104*, 105725. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105725

25. Imbert, A. (2017). *Vers une voie de valorisation du hêtre : Synthèse de monomères furaniques biosourcés et furfurylation* [Thèse de doctorat, Université de Lorraine]. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01909446

26. Douglass, E. F. (2010). *The Development of Cellulose Blend Membranes using Cellulose and other Natural Biopolymers using a Novel Solvent System.* https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3425.4162

27. Guo, A., Sun, Z., Sathitsuksanoh, N., & Feng, H. (2020). A Review on the Application of Nanocellulose in Cementitious Materials. *Nanomaterials*, *10*(12), 2476. https://doi.org/10.3390/nano10122476

28. Deepika B, Jyothi Priya, K., Bhavana, M., & Naga Mohana Kumari, U. (2021). *Nanofibrils-Current and Future Aspects*. *Systematic Reviews in Pharmacy*, *12*. https://www.sysrevpharm.org/articles/nanofibrilscurrent-and-future-aspects-87606.html#ai

29. Tahir, D., Karim, M. R. A., Hu, H., Naseem, S., Rehan, M., Ahmad, M., & Zhang, M. (2022). Sources, Chemical Functionalization, and Commercial Applications of Nanocellulose and Nanocellulose-Based Composites : A Review. *Polymers*, *14*(21), 4468. https://doi.org/10.3390/polym14214468

30. Chauhan, V. S., & Chakrabarti, S. K. (s. d.). *Use of nanotechnology for high performance cellulosic and papermaking products*.

31. Lunardi, V. B., Soetaredjo, F. E., Putro, J. N., Santoso, S. P., Yuliana, M., Sunarso, J., Ju, Y.-H., & Ismadji, S. (2021). Nanocelluloses : Sources, Pretreatment, Isolations, Modification, and Its Application as the Drug Carriers. *Polymers*, *13*(13), 2052. https://doi.org/10.3390/polym13132052

32. Serra, A., González, I., Oliver-Ortega, H., Tarrès, Q., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2017). Reducing the Amount of Catalyst in TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers : Effect on Properties and Cost. *Polymers*, *9*(11), 557. https://doi.org/10.3390/polym9110557

33. Bharimalla, A. K., Patil, P. G., Deshmukh, S. P., & Vigneshwaran, N. (2015). Energy efficient production of nano-fibrillated cellulose (NFC) from cotton linters by tri-disc refining and its characterization. *Cellulose Chemistry and Technology*, *51*(5-6), 395-401.

34. Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Islam, Md. N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., & Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes : A review. *Carbohydrate Polymers*, *99*, 649-665. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069

35. Maury, C., Crispino, F., & Loranger, É. (2019). Preliminary study of laminated glass with nanocellulose and poly(vinyl butyral) for safety glazing. *BioResources*, *14*(2), 4157-4170. https://doi.org/10.15376/biores.14.2.4157-4170

36. Shirkavand, E., Baroutian, S., Gapes, D. J., & Young, B. R. (2016). Combination of fungal and physicochemical processes for lignocellulosic biomass pretreatment – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *54*, 217-234. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.003

37. Pires, J. R. A., De Souza, V. G. L., & Fernando, A. L. (2019). Production of Nanocellulose from Lignocellulosic Biomass Wastes : Prospects and Limitations. Dans J. Machado, F. Soares, & G. Veiga (Éds.), *Innovation, Engineering and Entrepreneurship* (Vol. 505, p. 719-725). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91334-6_98

38. Loranger, E., Jradi, K., & Daneault, C. (2012). Nanocellulose production by ultrasound-assisted TEMPO oxidation of Kraft pulp on laboratory and pilot scales. *2012 IEEE International Ultrasonics Symposium*, 953-956. https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2012.0238

39. Loranger, E., Piché, A.-O., & Daneault, C. (2012). Influence of High Shear Dispersion on the Production of Cellulose Nanofibers by Ultrasound-Assisted

TEMPO-Oxidation of Kraft Pulp. *Nanomaterials*, *2*(3), 286-297. https://doi.org/10.3390/nano2030286

40. Henriksson, M., & Berglund, L. A. (2007). Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, *106*(4), 2817-2824. https://doi.org/10.1002/app.26946

41. Baramee, S., Siriatcharanon, A., Ketbot, P., Teeravivattanakit, T., Waeonukul, R., Pason, P., Tachaapaikoon, C., Ratanakhanokchai, K., & Phitsuwan, P. (2020). Biological pretreatment of rice straw with cellulase-free xylanolytic enzyme-producing Bacillus firmus K-1 : Structural modification and biomass digestibility. *Renewable Energy*, *160*, 555-563. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.061

42. Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, *3*(1), 71-85. https://doi.org/10.1039/C0NR00583E

43. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials : A review. *Carbohydrate Polymers*, *90*(2), 735-764. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026

44. Saito, T., & Isogai, A. (2006). Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *289*(1-3), 219-225. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.04.038

45. Isogai, A., Hänninen, T., Fujisawa, S., & Saito, T. (2018). Review : Catalytic oxidation of cellulose with nitroxyl radicals under aqueous conditions. *Progress in Polymer Science*, *86*, 122-148. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.007

46. Zhong, F., Yang, M., Ding, M., & Jia, C. (2020). Organic Electroactive Molecule-Based Electrolytes for Redox Flow Batteries : Status and Challenges of Molecular Design. *Frontiers in Chemistry*, *8*, 451. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00451

47. Leroux, J. (2007). *Amélioration de la qualité de la pâte désencrée par oxydation au TEMPO* [Université du Québec à Trois-Rivières]. https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/1170/1/030032105.pdf

48. Rodrigue, J. (2008). *Oxydation de matériel lignocellulosique par le système NaOCl/NiO(OH)* [Université du Québec à Trois-Rivières]. https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/1853/1/030042268.pdf

49. Bragd, P. L., Besemer, A. C., & van Bekkum, H. (2000). Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl a-D-glucopyranoside. *Carbohydrate Research*.

50. Kitaoka, T., Isogai, A., & Onabe, F. (1999). Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, *14*(4), 279-284. https://doi.org/10.3183/npprj-1999-14-04-p279-284

51. Paquin, M., Loranger, É., Hannaux, V., Chabot, B., & Daneault, C. (2013). The Use of Weissler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor. *Ultrasonics Sonochemistry*, *20*(1), 103-108. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.08.007

52. Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K., & Sandberg, K. R. (1983). *Microfibrillated cellulose : Morphology and accessibility*. *37*. https://www.osti.gov/biblio/5039044

53. Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product : Properties, uses, and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, *37*, 815-817.

54. Malik, T., Sharma, R., Ameer, K., Bashir, O., Amin, T., Manzoor, S., & Mohamed Ahmed, I. A. (2023). Potential of high-pressure homogenization (HPH) in the development of functional foods. *International Journal of Food Properties*, *26*(1), 2509-2531. https://doi.org/10.1080/10942912.2023.2249262

55. Xu, K., Chen, Y., Du, G., & Wang, S. (2023). Preparation, Properties, and Advanced Functional Applications of Nanocellulose. Dans G. Du & X. Zhou (Éds.), *Wood Industry—Past, Present and Future Outlook*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.105807

56. Yi, T., Zhao, H., Mo, Q., Pan, D., Liu, Y., Huang, L., Xu, H., Hu, B., & Song, H. (2020). From Cellulose to Cellulose Nanofibrils—A Comprehensive Review of the Preparation and Modification of Cellulose Nanofibrils. *Materials*, *13*(22), 5062. https://doi.org/10.3390/ma13225062

57. Tong, R., Chen, G., Tian, J., & He, M. (2020). Highly transparent, weakly hydrophilic and biodegradable cellulose film for flexible electroluminescent devices. *Carbohydrate Polymers*, *227*, 115366. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115366

58. Chu, H.-J., Wei, H.-L., & Zhu, J. (2015). Ultrasound enhanced radical graft polymerization of starch and butyl acrylate. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *90*, 1-5. https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.02.002

59. Li, W., Ma, H., He, R., Ren, X., & Zhou, C. (2021). Prospects and application of ultrasound and magnetic fields in the fermentation of rare edible fungi. *Ultrasonics Sonochemistry*, *76*, 105613. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105613

60. Sanaeishoar, H., Sabbaghan, M., & Argyropoulos, D. S. (2018). Ultrasound assisted polyacrylamide grafting on nano-fibrillated cellulose. *Carbohydrate Polymers*, *181*, 1071-1077. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.042

61. Loranger, E., Paquin, M., Daneault, C., & Chabot, B. (2011). Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor. *Chemical Engineering Journal*, *178*, 359-365. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.021

62. Mazzotta, S., Lettieri, S., Ferraro, G., Bartoli, M., Etzi, M., Pirri, C. F., & Bocchini, S. (2024). A Concise Overview of Ultrasound-Assisted Techniques for the Production of 2D Materials. *Processes*, *12*(4), 759. https://doi.org/10.3390/pr12040759

63. Chávez-Martínez, A., Reyes-Villagrana, R. A., Rentería-Monterrubio, A. L., Sánchez-Vega, R., Tirado-Gallegos, J. M., & Bolivar-Jacobo, N. A. (2020). Low and High-Intensity Ultrasound in Dairy Products : Applications and Effects on Physicochemical and Microbiological Quality. *Foods*, *9*(11), 1688. https://doi.org/10.3390/foods9111688

64. Khan, M. N., Abidin, Z. U., Khan, S., Almas, Mustafa, S., & Ahmad, I. (2024). Birefringence of cellulose : Review, measurement techniques, dispersion models, biomedical applications and future perspectives. *Wood Science and Technology*, *58*(1), 5-22. https://doi.org/10.1007/s00226-023-01512-3

65. Araki, J., Wada, M., Kuga, S., & Okano, T. (2000). Birefringent Glassy Phase of a Cellulose Microcrystal Suspension. *Langmuir*, *16*(6), 2413-2415. https://doi.org/10.1021/la9911180

66. Masruchin, N., Zendrato, H. M., Jayalaksmana, M., Nugroho, R. W. N., Holilah, Nuryawan, A., Mardawati, E., Lawi, A., Park, B. D., & Azizan, A. (2024). Birefringence Behaviors of Cellulose Nanocrystals under Varied Concentrations, Ultrasonication Treatments, and Different Solvents. *IOP Conference Series: Earth*

*and Environmental Science*, *1309*(1), 012003. https://doi.org/10.1088/1755-1315/1309/1/012003

67. Gao, Q., & Xiao, S. (2013). Birefringence-Based Real-Time Rendering of Translucent Material. *International Journal of Future Computer and Communication*, 192-195. https://doi.org/10.7763/IJFCC.2013.V2.150

68. Li, L., Lei, J., Wu, L., & Pan, F. (2021). Spectroscopic ellipsometry. Dans *Handbook of Modern Coating Technologies : Advanced Characterization Methods* (p. 45-83). Elsevier. https://www.sciencedirect.com/book/9780444632395/handbook-of-modern-coating-technologies

69. ERCO Greenology®. (2025). *Transmission : La lumière traverse un milieu* [Commercial]. ERCO. https://www.erco.com/fr/conception-lumiere/savoir-lumiere/optique/transmission-7548/#:~:text=Transmission%20:%20la%20lumi%C3%A8re%20traverse%20un,aussi%20pour%20modeler%20le%20spectre.

70. Ilic-Pucarevic, B. (2016). *Global Car Window Tinting Regulations* (p. 5) [Tinting Regulations]. https://fr.scribd.com/document/311697170/Car-Window-Tinting-Laws

71. Conseil international de la langue française. (2026). *Verre flotté* [Gouvernemental]. Vitrine linguistique : Grand dictionnaire terminologique. https://vitrinelinguistique.oqlf.gouv.qc.ca/fiche-gdt/fiche/8453323/verre-flotte

72. Zwick, F., & Ledermann, K. (2026). *Le matériau de construction, le verre.* [Commercial]. Glaströsch. https://www.glastroesch.com/ch/fr/services/connaissances-specialisees/le-verre-et-ses-applications/le-materiau-de-construction-le-verre/fabrication-du-verre-flotte

73. MacPherson, J. (2016). *Wired glass for inductrial applications*. 3.

74. San Diego, D. (2011, avril 22). *Wired glass still a misunderstood product : Where and how to use this glazing material*. https://www.glassmagazine.com/article/wired-glass-still-misunderstood-product

75. Zaremba, T. (2020, mai 26). *Wired glass : Safety considerations, fire protection, product details and more*. https://www.glassmagazine.com/article/wired-glass

76. Office des normes générales du Canada. (2017). *Norme nationale du Canada : Vitrage de sécurité (CAN/CGSB-12.1-2017)* (Version 2017) [Gouvernemental]. Office des normes générales du Canada. https://publications.gc.ca/collections/collection_2017/ongc-cgsb/P29-012-001-2017-fra.pdf

77. Vitro Architectural Glass. (2022, septembre 7). *Heat Strengthened vs. Tempered Glass* [Commercial]. Vitro Architectural Glass. https://glassed.vitroglazings.com/topics/heat-strengthened-vs-tempered-glass

78. MT Copeland. (2022, juin 30). *What is Tempered Glass ?* [Commercial]. MT Copeland. https://mtcopeland.com/blog/what-is-tempered-glass/

79. Asahi India Glass Ltd (AIS). (2020, novembre 6). *4 Glass types that make exterior windows & doors more secure* [Commercial]. AIS. https://www.aisglass.com/4-glass-types-that-make-exterior-windows-doors-more-secure/

80. Sabo, R. (2023, février 16). *Safety Glass for Home Windows* [Commercial]. Modernize. https://modernize.com/windows/glass/types/safety

81. Olabisi, O., & Adewale, K. (Éds.). (2015). *Handbook of Thermoplastics, Second Edition*. CRC Press. https://doi.org/10.1201/b19190

82. Haldimann, M., Luible, A., & Overend, M. (2008). *Structural Use of Glass*. International Association for Bridge and Structural Engineering (IABSE).

83. Chang, C., Teramoto, Y., & Nishio, Y. (2014). High performance films of cellulose butyral derivative having a necklace-like annular structure in the side chains. *Polymer*, *55*(16), 3944-3950. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.087

84. Asahi India Glass Ltd (AIS). (2020, février 26). *Applications of laminated glass in high-security areas* [Commercial]. AIS. https://www.aisglass.com/blog/applications-of-laminated-glass-in-high-security-areas/

85. Venkatanarayanan, P. S., & Stanley, A. J. (2012). Intermediate velocity bullet impact response of laminated glass fiber reinforced hybrid (HEP) resin carbon nano composite. *Aerospace Science and Technology*, *21*(1), 75-83. https://doi.org/10.1016/j.ast.2011.05.007

86. Lassoued, M., Crispino, F., & Loranger, E. (2021). Design and synthesis of transparent and flexible nanofibrillated cellulose films to replace petroleum-based

polymers. *Carbohydrate Polymers*, *254*, 117411. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117411

87. Lassoued, M., Crispino, F., & Loranger, É. (2021). Making security glazing from modified TEMPO oxidized nanofibers and poly vinylbutyral. *Cellulose*, *28*(5), 3017-3027. https://doi.org/10.1007/s10570-021-03761-6

88. P. Kneubuehl, B., & J. Glardon, M. (2022). Chapitre 7 : Balistique forensique [Papier]. Dans *Traces d'armes à feu : Expertise des armes et des éléments de munitions dans l'investigation criminelle* (3e édition, Vol. 1-3, p. 265, 302-305). EPFL Press.

89. Chen, S., Zang, M., Wang, D., Yoshimura, S., & Yamada, T. (2017). Numerical analysis of impact failure of automotive laminated glass : A review. *Composites Part B: Engineering*, *122*, 47-60. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.04.007

90. Élie, F. (2014, avril). *Les verres* [Article scientifique]. ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/316145627_Les_verres

91. Cherifi, Z., Boukoussa, B., Zaoui, A., Belbachir, M., & Meghabar, R. (2018). Structural, morphological and thermal properties of nanocomposites poly(GMA)/clay prepared by ultrasound and in-situ polymerization. *Ultrasonics Sonochemistry*, *48*, 188-198. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.027

92. Mohamad, N. A. (2023). CO2 adsorption and CO2/CH4 separation using brous amine-containing adsorbents : Isothermal, kinetic and thermodynamic behaviours. *Research Square*, 32. https://doi.org/https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2430401/v1

93. Abbasi, A., Nasef, M. M., Faridi-Majidi, R., Etesami, M., Takeshi, M., & Abouzari-Lotf, E. (2018). Highly flexible method for fabrication of poly (Glycidyl Methacrylate) grafted polyolefin nanofiber. *Radiation Physics and Chemistry*, *151*, 283-291. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.07.002

94. Durey, G. (2021). Polarized microscopy with the Berek compensator : A comprehensive tutorial for the modern reader. *The European Physical Journal Plus*, *136*(8), 866. https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01867-1

95. Frka-Petesic, B., & Vignolini, S. (2019). Cellulose, so much more than paper. *Nature Photonics*, *13*(6), 365-367. https://doi.org/10.1038/s41566-019-0448-9

96. Cranston, E. D., & Gray, D. G. (2008). Birefringence in spin-coated films containing cellulose nanocrystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

*Engineering Aspects*, *325*(1-2), 44-51. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.04.042

97. Niskanen, I., Zhang, K., Karzarjeddi, M., Liimatainen, H., Shibata, S., Hagen, N., Heikkilä, R., Yoda, H., & Otani, Y. (2022). Optical Properties of Cellulose Nanofibre Films at High Temperatures. *Journal of Polymer Research*, *29*(5), 187. https://doi.org/10.1007/s10965-022-03019-0

98. ChemicalBook. (2026, janvier 17). *Chemical Safety Data Sheet MSDS / SDS : PVB* [Safety Data Sheet]. https://www.chemicalbook.com/msds/pvb.htm

99. Chen, S. Y., Farris, T. N., & Chandrasekari, S. (1995). Contact mechanics of hertzian cone cracking. *International Journal of Solids and Structures*, *32*(3-4), 329-340. https://doi.org/10.1016/0020-7683(94)00127-I

100. Gallusser, A., Rhumorbarbe, D., Werner, D., & et al. (2022). *Traces d'armes à feu : Expertise des armes et des éléments de munitions dans l'investigation criminelle* (3e édition). EPFL Press.

# Annexes (spectres et cinétiques)

**Annexe 1 : Table des valeurs de 10 000 f(i)**

第 3 表　10000 f ( *i* )

| *i* | .0 | .1 | .2 | .3 | .4 | .5 | .6 | .7 | .8 | .9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.8 | 1.1 | 1.5 | 1.9 | 2.5 |
| 1 | 3.0 | 3.7 | 4.4 | 5.1 | 6.0 | 6.9 | 7.8 | 8.8 | 9.9 | 11.0 |
| 2 | 12.2 | 13.4 | 14.7 | 16.1 | 17.5 | 19.0 | 20.6 | 22.2 | 23.9 | 25.6 |
| 3 | 27.4 | 29.3 | 31.2 | 33.2 | 35.2 | 37.3 | 39.5 | 41.7 | 44.0 | 46.3 |
| 4 | 48.4 | 51.2 | 53.7 | 56.3 | 58.9 | 61.6 | 64.4 | 67.2 | 70.1 | 73.1 |
| 5 | 76.1 | 79.1 | 82.3 | 85.5 | 88.7 | 92.0 | 95.4 | 98.6 | 102.3 | 105.9 |
| 6 | 109.5 | 113.2 | 116.9 | 120.7 | 124.6 | 128.5 | 132.5 | 136.5 | 140.6 | 144.8 |
| 7 | 149.0 | 153.3 | 157.6 | 162.0 | 166.5 | 171.0 | 175.6 | 180.2 | 184.9 | 189.6 |
| 8 | 194.5 | 199.3 | 204.3 | 209.3 | 214.4 | 219.5 | 224.6 | 229.9 | 235.2 | 240.5 |
| 9 | 245.9 | 251.4 | 257.0 | 262.6 | 268.2 | 273.9 | 279.7 | 285.5 | 291.4 | 297.4 |
| 10 | 303.4 | 309.5 | 315.6 | 321.8 | 328.1 | 334.4 | 340.7 | 347.2 | 343.7 | 360.2 |
| 11 | 366.8 | 373.5 | 380.2 | 387.0 | 393.8 | 400.8 | 407.7 | 414.7 | 421.8 | 428.9 |
| 12 | 436.1 | 443.4 | 450.7 | 458.1 | 465.5 | 473.0 | 480.6 | 488.2 | 495.8 | 503.5 |
| 13 | 511 | 519 | 527 | 535 | 543 | 551 | 559 | 567 | 576 | 584 |
| 14 | 592 | 601 | 609 | 618 | 626 | 635 | 644 | 653 | 661 | 670 |
| 15 | 679 | 688 | 697 | 706 | 716 | 725 | 734 | 743 | 753 | 762 |
| 16 | 772 | 781 | 791 | 801 | 810 | 820 | 830 | 840 | 850 | 860 |
| 17 | 870 | 880 | 890 | 901 | 911 | 921 | 932 | 942 | 953 | 963 |
| 18 | 974 | 985 | 996 | 1006 | 1017 | 1028 | 1039 | 1050 | 1061 | 1072 |
| 19 | 1084 | 1095 | 1106 | 1118 | 1129 | 1141 | 1152 | 1164 | 1175 | 1187 |
| 20 | 1199 | 1211 | 1222 | 1234 | 1246 | 1258 | 1270 | 1283 | 1295 | 1307 |
| 21 | 1319 | 1332 | 1344 | 1357 | 1369 | 1382 | 1394 | 1407 | 1420 | 1432 |
| 22 | 1445 | 1458 | 1471 | 1484 | 1497 | 1510 | 1523 | 1537 | 1550 | 1563 |
| 23 | 1577 | 1590 | 1603 | 1617 | 1631 | 1644 | 1658 | 1672 | 1685 | 1699 |
| 24 | 1713 | 1727 | 1741 | 1755 | 1769 | 1783 | 1797 | 1813 | 1826 | 1840 |
| 25 | 1855 | 1869 | 1884 | 1898 | 1913 | 1927 | 1942 | 1957 | 1972 | 1987 |
| 26 | 2001 | 2016 | 2032 | 2046 | 2062 | 2077 | 2092 | 2107 | 2123 | 2138 |
| 27 | 2153 | 2169 | 2184 | 2200 | 2215 | 2231 | 2247 | 2262 | 2278 | 2294 |
| 28 | 2310 | 2326 | 2342 | 2358 | 2374 | 2390 | 2407 | 2422 | 2439 | 2455 |
| 29 | 2471 | 2488 | 2504 | 2521 | 2537 | 2554 | 2570 | 2587 | 2604 | 2620 |
| 30 | 2637 | 2654 | 2671 | 2688 | 2705 | 2722 | 2739 | 2756 | 2773 | 2791 |
| 31 | 2808 | 2825 | 2843 | 2860 | 2877 | 2895 | 2912 | 2930 | 2947 | 2965 |

**Annexe 2 : Spectres FTIR du TOCN et des intercalaires associés aux essais 1,4,5 et 6.**

