

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
CHLOÉ MAURY

DÉVELOPPEMENT D'INTERCALAIRES À BASE DE NANOCCELLULOSE POUR
ARMER DES VITRAGES SÉCURITAIRES ET DE PROTECTION BALISTIQUE

JUILLET 2019

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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 ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

Cette thèse a été dirigée par :

Éric Loranger, Ph. D., Ing.	Université du Québec à Trois-Rivières
-----------------------------	---------------------------------------

Frank Crispino, Ph. D., M.Phil.	Université du Québec à Trois-Rivières
---------------------------------	---------------------------------------

Jury d'évaluation de la thèse :

Éric Loranger, Ph. D., Ing.	Université du Québec à Trois-Rivières
-----------------------------	---------------------------------------

Frank Crispino, Ph. D., M.Phil.	Université du Québec à Trois-Rivières
---------------------------------	---------------------------------------

Bruno Chabot, Ph. D., Ing.	Université du Québec à Trois-Rivières
----------------------------	---------------------------------------

Denis Rodrigue, Ph. D., Ing.	Université Laval
------------------------------	------------------

Jean Brazeau, M. Sc.	Laboratoire de sciences judiciaires et de médecine légale
----------------------	---

Thèse soutenue le 11 juin 2019

Avant-propos

Les normes architecturales - construction d'édifice en verre - ainsi que les normes de sécurité sont de plus en plus exigeantes dans le quotidien, en réponse à la hausse des accidents de la route, l'augmentation des catastrophes naturelles ou encore l'accroissement des attaques terroristes. De nos jours, le verre est un matériau de construction privilégié car il possède de nombreux avantages. En effet, c'est un matériau élégant, moderne et sécuritaire. Il existe 4 types de verre respectant les règles de sécurité : le verre trempé (se brise en milliers de morceaux non coupants), le vitrage isolant (permet une bonne isolation), le verre de sécurité (protège des chocs, explosions, balles, etc.) et le verre polarisé (bloque les UV). Dans ce contexte, nous allons étudier plus précisément le verre de sécurité et développer un nouveau matériau plus écologique, plus résistant et moins onéreux. Ce matériau doit absorber l'énergie des impacts, que ce soit des impacts d'objets, d'animaux (oiseaux) ou encore de projectiles d'arme à feu. Ensuite, il est important de diminuer son coût pour élargir le marché à la population, ces problématiques de sécurité touchant aujourd'hui tout le monde. Enfin, l'environnement est un enjeu primordial dans le contexte mondial actuel, il est donc naturel de rechercher des solutions plus respectueuses pour ce dernier en supprimant les composants polluants ou du moins en les limitant.

Pour répondre à ces différents défis, nous avons développé selon un procédé de fabrication simple, un nouveau matériau à partir de cellulose biodégradable et d'un copolymère de poly (vinyl butyral). Ce composite a montré de meilleures propriétés mécaniques que le copolymère seul, communément utilisé aujourd'hui pour renforcer les verres. Au final, le poly (vinyl butyral), qui est un produit pétrolier, a été remplacé en partie par de la nanocellulose, produit biodégradable et présent en grande quantité sur la planète.

Remerciements

Je remercie, tout d'abord, le Professeur Éric Loranger, mon directeur de recherche pour m'avoir offert l'opportunité de travailler mon projet de recherche dans son laboratoire ainsi que pour le soutien et les connaissances qu'il m'a apportés.

Je remercie également très sincèrement le Professeur Frank Crispino, mon co-directeur de recherche, pour toute l'expertise balistique qu'il m'a apportée, les discussions enrichissantes que nous avons eues ainsi que pour son écoute attentive.

Je remercie le Professeur Claude Daneault, pour la fabrication du matériel nécessaire à mon projet ainsi que pour son soutien financier.

Je remercie aussi le Docteur Khalil Jradi, pour les analyses faites lors de la caractérisation de mes matériaux. Je remercie également Isabelle Boulan pour toute l'aide apportée au niveau technique lors de mon doctorat.

Je remercie, de plus, le Professeur Jacques Huot, mon directeur de programme, pour avoir répondu à toutes les questions nécessaires sur le cheminement de mon projet de thèse.

Je termine en remerciant chaleureusement mon mari, pour son soutien au quotidien et sa patience lors des moments où le stress se faisait sentir. Je remercie également ma maman et ma sœur pour leur soutien continu depuis le début de mes études. Je tiens à leur témoigner toute mon affection et ma gratitude pour avoir été présents que ce soit lors des bons moments ou des moments plus difficiles. Je remercie également mon beau-père, François, pour les discussions enrichissantes que nous avons eues et son soutien depuis toutes ces années. Je tiens à remercier chaleureusement Mamie Jo pour avoir été présente auprès de nous et pour la correction attentive apportée à ma thèse. Enfin, je remercie mes amis qui sont là depuis plusieurs années et qui, durant mes études doctorales ont su me faire passer de très bons moments en leur compagnie : Benjamin, Claire, Jihane, Julien, Nathalie, Olivier et Rosalie.

À la mémoire de mon grand-père ...

(20 mars 1932 – 20 juin 2018)

Vivre et croire,
c'est aussi accepter que la vie contient la mort et que la mort
contient la vie.

C'est savoir, au plus profond de soi,
qu'en fait, rien ne meurt jamais.

Il n'y a pas de mort,
il n'y a que des métamorphoses.

Tu ne nous as pas quittés
Mais tu t'en es allé au pays de la Vie,
Là où les fleurs
Plus jamais ne se fanent,
Là où le temps
Ne sait plus rien de nous.

Ignorant les rides et les soirs,
Là où c'est toujours matin,
Là où c'est toujours serein.

Tu as quitté nos ombres,
Nos souffrances et nos peines.
Tu as pris de l'avance
Au pays de la Vie.

Je fleurirai mon cœur
En souvenir de toi,
Là où tu vis en moi,
Là où je vis pour toi.

Et je vivrai deux fois ...

Père André Marie

À la mémoire de ma grand-mère ...

(28 novembre 1932 – 21 novembre 2018)

Un cœur de Mamie, ça veut du bonheur,
Du bonheur pour tous ses enfants.
Un cœur de Mamie, ça a toujours peur,
ça tremble pour petits et grands ;
ça se laisse grignoter par la vie et les événements.

Un cœur de Mamie, ça se donne sans compter :
C'est toujours un cœur de maman.

Un cœur de Mamie, ça n'aime pas la solitude.
C'est hospitalier, comme dans les Béatitudes.
Ça aime les visites.
" Ne partez pas, vous avez le temps."
" Encore un biscuit." " Restez encore un instant."
Ça aimerait qu'on lui dise un petit merci en passant.
Ça voudrait une bise ;
Mais les jeunes en ont-ils le temps ?

Un cœur de Mamie, ça ne vieillit pas.
Ça veut s'accrocher. C'est parfois bien las !
Un cœur de Mamie, c'est plein de finesse ;
ça sait deviner : ça voit la tristesse ;
ça sait regarder, sans oser rien dire.
C'est plein de bonté, ça vit de tourments.

Un cœur de Mamie, ça se dit :
"Je ne voudrais pas partir."
Rester pour aimer.
Même vieux, ça ne veut pas mourir.
Demain oui, peut-être.
Mais non, non, pas aujourd'hui.
Ça veut être là pour les fêtes.
Voir grands et petits ; consoler ; encourager.
Un cœur de Mamie, c'est disponible, pas pressé.
Ça ne pense qu'à donner.
Ça a de l'expérience.
Ça doit rester longtemps,
Pour donner confiance dans la vie à ses petits-enfants.

Guy Gilbert

Résumé

Dans un contexte mondial où la sécurité civile et militaire impose de nouvelles contraintes de génie, il devient nécessaire d'améliorer les caractéristiques des vitrages anti-effraction et pare-balles. Les vitrages sont un des aspects les plus importants à développer puisqu'ils sont le plus grand facteur de blessures et de décès lorsqu'ils sont brisés que cela soit lors d'événements météorologiques, lors d'attaques ou encore lors d'accidents de la route par exemple. En effet, ces vitrages ont de multiples usages : les bâtiments avec protection (palais de justice, commissariats de police, bijouteries, aéroports, etc.), les automobiles (parebrises), l'aérospatiale (vitres des fusées ou avions) ou encore les équipements militaires (véhicules blindés, base militaire, etc.). De nos jours, ces derniers sont laminés à l'aide d'un polymère thermoplastique, le poly (vinyl butyral), non-biodégradable et onéreux (600 \$ CAD/kg). L'idée a donc été de remplacer une partie du polymère actuel par du gel de cellulose oxydée au TEMPO, une ressource renouvelable, biodégradable et 5 fois moins onéreuse que celui-ci. Ce gel translucide, voire transparent, possède d'autres avantages notamment dus à la présence de nanofibres de cellulose. En effet, ces dernières sont riches en groupements carboxylates et elles possèdent une grande surface spécifique ce qui leur permet d'être un bon agent de renfort dans les matrices polymériques.

Notre recherche s'est organisée selon trois étapes. La première étape a consisté à la fabrication d'un composite à partir du gel de cellulose et du polymère thermoplastique pour l'utiliser en tant qu'intercalaire. La seconde étape avait pour but de laminier les vitres avec les composites formés précédemment et d'étudier leur comportement sous contrainte statique (tests de traction et tests de flexion en 3 points). La troisième étape se concentre sur l'étude du comportement de ces vitrages sous contrainte dynamique : puits de chute et tirs balistiques.

Dans un premier temps, nous avons donc développé trois méthodes de fabrication des intercalaires gel de cellulose/poly (vinyl butyral) : une première consistant dans le mélange des deux matrices, une deuxième se basant sur le principe du couchage et une dernière en assemblant des films de cellulose et de poly (vinyl butyral) par calandrage

ou pressage à chaud. Les méthodes ont été optimisées pour obtenir les meilleures propriétés possibles avec chacune d'entre-elles. La caractérisation de ces composites s'est faite par plusieurs analyses telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage, l'analyse thermogravimétrique, la résistance mécanique en traction et la transmission de lumière. Dans un deuxième temps, nous avons inséré ces composites entre deux vitres de 6 mm et le laminage a été effectué par pressage à chaud. Les résultats visuels obtenus avec les 3 types d'intercalaires développés précédemment n'étant pas concluant dû notamment au manque de transparence et de netteté, une nouvelle méthode pour les intercalaires a été étudiée. Nous avons alors fabriqué séparément des films de gel de cellulose et des films de poly (vinyl butyral). Ces films ont été, par la suite, insérés de manière alternée entre les deux vitres et le tout a été pressé à chaud en une seule étape. Des essais mécaniques statiques (flexion en trois points) et la transmission de lumière ont été effectués pour étudier les caractéristiques des vitrages. Considérant la qualité respectable des assemblages, nous avons étudié le comportement des vitrages fabriqués sous des contraintes dynamiques. Une des études du comportement dynamique a consisté en une simulation d'impact à vitesse lente à l'aide d'un puits de chute, l'autre a été effectuée en situation réelle grâce à des tirs balistiques réalisés au département balistique du Laboratoire des Sciences Judiciaires et de Médecine Légale de Montréal.

Au final, après optimisation des méthodes de fabrication des composites à base de gel de cellulose, nous avons pu observer que le couchage était la meilleure méthode (2^{ème} méthode de fabrication). En effet, nous avons une meilleure rigidité tout en conservant une bonne élasticité. De plus, la transmission de lumière était acceptable avec une valeur de 80 % tandis que la norme de teinte pour les vitres des voitures utilitaires au Québec est au minimum de 70 %. Toutefois, une fois insérés entre les vitres, visuellement, le trouble (*haze*) était trop élevé et la transmission de lumière ne dépassait pas 50 %, valeur bien en deçà de la norme établie au Québec. La dernière méthode développée a alors permis de répondre à ce problème puisque, toujours d'un point de vue visuel, le trouble n'était plus perceptible et la transmission de lumière se situait au delà de 70 %, résultat en cohérence avec la norme québécoise. Par la suite, nous avons testé mécaniquement ces dernières et les résultats ont été encourageants car la charge à la rupture appliquée

aux vitrages avec nanocellulose était plus importante que celle appliquée pour les vitrages avec poly (vinyl butyral). De même, les essais dynamiques par puits de chute ont montré une amélioration de la résistance à l'impact pour deux nouveaux vitrages, celui avec du gel de cellulose oxydé au TEMPO (TOCgel) pur et celui avec de la nanocellulose pure, par rapport à ceux avec le copolymère du poly (vinyl butyral) (co-PVB). Enfin, les essais balistiques ont été concluants. En effet, le but de notre projet étant le développement d'un intercalaire en partie biodégradable pour des vitrages de sécurité, ces tests ont montré que nous obtenions une protection pare-balles des vitrages avec cellulose (nano ou TOCgel) au moins équivalente à des vitrages avec intercalaire de poly (vinyl butyral).

En définitive, l'ajout de cellulose a permis de répondre à plusieurs problématiques en renforçant les vitrages existants tout en diminuant l'épaisseur et le poids des vitrages c'est-à-dire la masse surfacique.

Mots Clés

Sécurité, vitrages, intercalaires, poly (vinyl butyral), cellulose, nanofibres, composites.

Table des Matières

Avant-propos	ii
Remerciements.....	iii
Résumé	vi
Mots Clés.....	viii
Table des Matières	ix
Liste des Figures	xiii
Liste des Tableaux	xix
Liste des Abréviations	xx
Chapitre 1 - Introduction.....	1
Chapitre 2 - Objectifs du projet	6
2.1 Les intercalaires.....	6
2.2 Les vitrages	7
2.3 Le puits de chute et les essais balistiques.....	8
Chapitre 3 - Revue de littérature.....	9
3.1 Les nanocelluloses : description et propriétés.....	9
3.2 Méthodes de préparation des nanocelluloses	14
3.2.1 Les celluloses microfibrillaires (MFC)	14
3.2.2 Les nanocelluloses cristallines (NCC)	16
3.2.3 Les nanofibres de celluloses (NFC)	17
3.2.3.1 Le traitement enzymatique	17
3.2.3.2 La voie chimique.....	18
3.2.3.3 L'oxydation par le TEMPO.....	21
3.3 Les nanocelluloses vs. le pétrole	24
3.4 Les applications des nanocelluloses	26

3.5	Les polymères thermoplastiques	29
3.6	Méthodes de préparation des polymères thermoplastiques	31
3.6.1	L'injection	31
3.6.2	L'extrusion	32
3.6.3	Le thermoformage	33
3.7	Le poly (vinyl butyral-co-vinyl alcool-co-vinyl acétate) : synthèse et propriétés	34
3.8	Les composites à base de poly (vinyl butyral)	35
3.9	Les verres	36
3.9.1	Les verres sodocalciques	37
3.9.2	Les verres trempés	37
3.9.3	Les verres feuilletés	39
3.10	Les laminés de verre : procédés de fabrication	42
3.11	Les applications des verres de sécurité et pare-balles	43
3.12	La connaissance de la résistance du verre	45
Chapitre 4 - Matériels et méthodes		48
4.1	Fabrication du gel de cellulose oxydé au TEMPO	48
4.1.1	Oxydation de la pâte kraft	49
4.1.2	Traitement mécanique de la pâte oxydée	50
4.1.3	Fabrication de la nanocellulose pure	51
4.1.4	Dosage des carboxylates	52
4.1.5	Détermination de la siccité	54
4.2	Fabrication des intercalaires	55
4.2.1	Par mélange	55
4.2.2	Par couchage	57
4.2.3	Par assemblage	58
4.3	Fabrication des vitrages	59
4.3.1	Avec intercalaire de cellulose	59
4.3.2	Avec intercalaire de cellulose et PVA	59
4.3.3	Spécificité aux essais balistiques	60
4.4	Techniques d'analyses	60
4.4.1	Analyses pour la caractérisation des intercalaires	60

4.4.1.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	60
4.4.1.2	Microscopie électronique à balayage	61
4.4.1.3	Analyse thermogravimétrique (TGA)	62
4.4.1.4	Test à l'éclatement.....	63
4.4.1.5	Test de traction	64
4.4.1.6	Transmission de lumière	64
4.4.2	Analyses pour la caractérisation des vitrages.....	65
4.4.2.1	Résistance en flexion.....	66
4.4.2.2	Puits de chute.....	67
4.4.2.3	Essais balistiques.....	68
Chapitre 5 - Fabrication des intercalaires		71
5.1	Fabrication des intercalaires.....	71
5.1.1	Première technique de fabrication.....	71
5.1.1.1	Influence du type de mélangeur	71
5.1.1.2	Influence du solvant	73
5.1.1.3	Influence du calandrage.....	74
5.2	Analyse chimique par spectroscopie ATR-FTIR	77
5.3	Microscopie électronique à balayage	78
5.4	Analyse thermogravimétrique	81
5.5	Test à l'éclatement.....	83
5.6	Essais mécaniques	84
5.7	Transmission de lumière	86
5.8	Conclusion sur les intercalaires.....	88
Chapitre 6 - Optimisation du laminage des verres.....		89
6.1	Fabrication des vitrages de sécurité à l'échelle laboratoire.....	89
6.1.1	Choix de la méthode de laminage	89
6.1.2	Passage des lamelles de microscope aux vitres de 5 x 5 cm ²	90
6.1.3	Passage des vitres de 5 x 5 cm ² aux vitres 10 x 10 cm ²	93
6.2	Analyse thermogravimétrique sur les composites intercalaires	96
6.3	Tests de traction sur les composites intercalaires.....	97
6.4	Tests de flexion en trois-points des verres laminés.....	99

6.5	Transmission de lumière des laminés de verre.....	101
6.6	Conclusion sur les laminés de verre à l'échelle laboratoire	103
Chapitre 7 - Essais dynamiques sur les vitrages de sécurité.....		105
7.1	Passage des vitres 10 x 10 cm ² aux vitres 30 x 30 cm ²	105
7.2	Puits de chute	107
7.3	Essais par tirs balistiques à 1,55 m de la cible	109
7.3.1	Quelques notions de balistique.....	109
7.3.2	La balistique terminale	112
7.3.3	Les protections balistiques individuelles.....	115
7.3.4	Les essais balistiques.....	117
7.3.5	Cône de fracture et profondeur de déformation	119
7.3.6	Coefficient de Johnson	128
7.4	Conclusion sur les tests dynamiques.....	130
Chapitre 8 - Conclusions		133
Bibliographie		139

Liste des Figures

FIGURE 3.1 : Exemples de domaines d'utilisation des nanocelluloses avec a) des pots de miel dans l'Agroalimentaire [27], b) des pansements dans le médical [28], c) de la ouate de cellulose dans la construction [29] et d) un textile hydrophobique dans les biomatériaux [30].	10
FIGURE 3.2 : Structure de la chaîne de cellulose.	11
FIGURE 3.3 : Structure d'une fibre cellulose [39].	12
FIGURE 3.4 : Microscopie électronique à balayage des nanofibres de cellulose (NFC), des microfibrilles de cellulose (MFC) et des nanocelluloses cristallines (NCC).	13
FIGURE 3.5 : Comparaison de la structure des nanofibres de cellulose et des nanocelluloses cristallines.	14
FIGURE 3.6 : Cellulose produite par des bactéries a) <i>Acetobacter</i> [58], b) <i>Acanthamoeba</i> [59] et c) <i>Achromobacter</i> [60].	18
FIGURE 3.7 : Structure fibrillaire de la cellulose : a) feuillets, b) fibrille élémentaire, c) ensemble de fibrille élémentaire et d) microfibrille.	19
FIGURE 3.8 : Procédé de séparation des microfibrilles de cellulose en nanofibres de cellulose.	21
FIGURE 3.9 : Structure des radicaux TEMPO et 4-acétamido-TEMPO.	22
FIGURE 3.10 : Mécanisme réactionnel de l'oxydation de la cellulose par le système TEMPO – NaBr – NaOCl.	23
FIGURE 3.11 : Exemple de a) polymères naturels (cellulose), b) polymères thermodurcissables (formica), c) élastomères (copolymère styrène-butadiène) et d) polymères thermoplastiques (polystyrène).	29
FIGURE 3.12 : Procédé d'injection d'un polymère thermoplastique.	31
FIGURE 3.13 : Procédé d'extrusion : a) d'un tube [104] et b) de bonbons [105]. c) Quelques exemples de produits plastiques obtenus par extrusion [106].	32
FIGURE 3.14 : Procédé de thermoformage : a) le chauffage, b) la montée du moule et l'aspiration, c) le refroidissement et d) le démoulage.	33
FIGURE 3.15 : Synthèse du poly (vinyl butyral).	34

FIGURE 3.16 : Exemples de produits en verre sodocalciques : bouteilles, pots, bocaux, flacons [114].	36
FIGURE 3.17 : Comparaison des brisures d'un a) verre classique, d'un b) verre feuilleté et d'un c) verre trempé [119].	37
FIGURE 3.18 : Exemples de produits en verre trempé : a) une porte et ses cloisons de verre et b) une vitre de protection de téléphones intelligents.	38
FIGURE 3.19 : Différence entre les laminés de verre de a) sécurité et b) pare-balles.	39
FIGURE 3.20 : Comparaison de l'épaisseur du vitrage vs. le projectile.	39
FIGURE 3.21 : Structure de l'éthylène-acétate de vinyle et du poly vinyl (butyral-co-vinyl alcool-co-vinyl acétate).	41
FIGURE 3.22 : Vitrage soufflé lors des attentats terroristes du 22 mars 2016 à Bruxelles en Belgique.	44
FIGURE 4.1 : Schéma du procédé de fabrication du gel de nanocellulose.	47
FIGURE 4.2 : Schéma fonctionnel du procédé de séparation des fibres oxydées par le raffineur MK2000/4™ de la compagnie IKA Works™, Inc (USA).	49
FIGURE 4.3 : Procédé de séparation des fibres oxydées par l'appareil IKA™.	50
FIGURE 4.4 : Nanocellulose pure.	51
FIGURE 4.5 : Conductimètre de Thermo Orion™, modèle 150, avec une pompe auto doseuse automatique de Birkmann™, modèle Metrohm™, couplés à un ordinateur.	51
FIGURE 4.6 : Courbe de dosage par conductimétrie de la pâte kraft pour la détermination du degré d'oxydation.	52
FIGURE 4.7 : Principe de fonctionnement du super disperseur Silverson L4RT™ [146].	55
FIGURE 4.8 : Méthodes de fabrication des films TOCgel/co-PVB selon a) la 1 ^{ère} méthode, b) la 2 ^{ème} méthode et c) la 3 ^{ème} méthode.	56
FIGURE 4.9 : Calandre Beloit Wheeler™ modèle 700 (a) et presse à chaud Dake™ utilisés lors de l'assemblage des films TOCgel et co-PVB.	57

FIGURE 4.10 : Procédé de fabrication pour le laminage de verre avec a) un sandwich de films de co-PVB et de nanocellulose et b) un intercalaire pré-assemblé.	58
FIGURE 4.11 : Spectromètre Nicolet IS10™ de ThermoScientific™ équipé d'un cristal diamant/ZnSe [148].	60
FIGURE 4.12 : Microscope électronique à balayage JEOL-JSM 5500.	61
FIGURE 4.13 : Appareil Diamond Pyris™ TGA/DTA de Perkin-Elmer™.	62
FIGURE 4.14 : Essai de traction sur un Instron™ 4201 et son logiciel Blue Hill™.	63
FIGURE 4.15 : Tint Meter Inspector™ Model 200.	64
FIGURE 4.16 : Montage pour les tests de flexion en trois points établis selon la norme ASTM D 790-03.	65
FIGURE 4.17 : Puits de chute CEASt 9340™ et son logiciel de traitement CEASt™.	67
FIGURE 4.18 : Schéma du montage mis en place pour les essais balistiques.	68
FIGURE 4.19 : Munition Blazer Brass™ .38 spécial 125 FMJ utilisée pour les essais balistiques.	69
FIGURE 4.20 : Image du montage réel avec a) le montage vue de derrière l'arme, b) le .38 spécial vie de profil, c) le lecteur de vitesse et d) la caméra haute vitesse, la lampe à plasma et le support des échantillons.	69
 FIGURE 5.1 : a) Mélangeur domestique et b) superdisperseur.	71
FIGURE 5.2 : Films de TOCgel/co-PVB avec a) un mélangeur domestique uniquement, b) un mélangeur domestique pour la première étape et un super disperseur pour la seconde et c) un super disperseur pour les deux étapes.	72
FIGURE 5.3 : Tests de traction du TOCgel et du composite avec éthanol anhydre et dénaturé.	73
FIGURE 5.4 : Tests de traction du TOCgel et du composite calandré (C) ou non (NC) avec éthanol anhydre et dénaturé.	75
FIGURE 5.5 : Spectre ATR-FTIR du TOCgel pur, du film composite TOCgel/co-PVB et du co-PVB pur.	77

FIGURE 5.6 : Image MEB du TOCgel et du composite TOCgel/co-PVB vue de face en grossissement x 100 et x 1000.....	78
FIGURE 5.7 : Image MEB du TOCgel et du composite TOCgel/co-PVB en coupe au grossissement x 2500.	79
FIGURE 5.8 : Image MEB du composite TOCgel/co-PVB en grossissement x 10000.	80
FIGURE 5.9 : Analyse thermogravimétrique du co-PVB pur, du film composite TOCgel/co-PVB calandré (C) et non calandré (NC) et du TOCgel pur.	81
FIGURE 5.10 : Test à l'éclatement du TOCgel calandré et non calandré et du composite TOCgel/co-PVB calandré et non calandré.	82
FIGURE 5.11 : Transmission de lumière en fonction de l'épaisseur des films du co-PVB pur, du TOCgel pur et des films TOCgel/co-PVB.	85
FIGURE 6.1 : Lamelles de microscope assemblées avec le composite ou le PVB par a) autoclave, b) four à vide et c) four traditionnel.....	89
FIGURE 6.2 : Étude du trouble des vitres 5 x 5 assemblées à l'aide d'intercalaires obtenus selon la méthode du couchage avec différentes quantités de PVB et de TOCgel.	90
FIGURE 6.3 : Étude du trouble de quelques vitres de 5 x 5 cm ² à 10 cm ² de hauteur des écritures.....	91
FIGURE 6.4 : Vitre 5 x 5 cm ² avec a) intercalaires obtenus par couchage et b) intercalaire obtenu par pressage à chaud (assemblage co-PVB/cellulose/co-PVB).	92
FIGURE 6.5 : Vitre 10 x 10 cm ² composée d'un sandwich co-PVB/nanocellulose/co-PVB.	93
FIGURE 6.6 : Image a) du montage du test de flexion en trois points avec une vitre sans intercalaire et b) d'une vitre avec intercalaire de nanocellulose brisée après l'essai.....	94
FIGURE 6.7 : Analyses thermogravimétriques a) des produits de base et b) des composites.....	96
FIGURE 6.8 : Courbes contrainte/déformation des échantillons témoins et des films composites.....	97

FIGURE 6.9 : Données expérimentales des tests de traction sur les échantillons témoins et les films composites.....	98
FIGURE 6.10 : Données expérimentales des tests de compressions sur les échantillons témoins et les films composites.....	99
FIGURE 6.11 : Données expérimentales des tests de flexion en trois points sur les échantillons témoins et les laminés de verre.	100
FIGURE 7.1 : Film de nanocellulose grand format pour les vitres 30 x 30 cm ²	105
FIGURE 7.2 : Observation visuelle du trouble pour une vitre avec a) co-PVB/nanocellulose/co-PVB et b) co-PVB/co-PVB/co-PVB.....	105
FIGURE 7.3 : Données expérimentales des essais par puits de chute pour les vitres 30 x 30 cm ² avec l'échantillon témoin et les composites.....	106
FIGURE 7.4 : Fonctionnement d'une arme à feu : ce qui se passe dans le canon [163].	109
FIGURE 7.5 : Comportement des gaz lors de la sortie d'un projectile étudié en balistique intermédiaire [164].	110
FIGURE 7.6 : Définition de l'angle de lacet α , l'angle oblique γ et l'angle de trajectoire Θ	111
FIGURE 7.7 : Représentation des lignes de fracture obtenues lors de l'impact d'un projectile.....	113
FIGURE 7.8 : Types de produits pour les protections balistiques individuelles.....	115
FIGURE 7.9 : Schéma théorique de trois tirs effectués sur un laminé de verre.....	116
FIGURE 7.10 : Exemple d'essais balistiques effectués selon les normes européennes [170].	117
FIGURE 7.11 : Évolution du cône de fracture en fonction de la vitesse du projectile à la bouche du canon et de l'intercalaire utilisé.....	120
FIGURE 7.12 : Représentation a) du cône de fracture (diamètre de la plus grande fracture concentrique) et b) de la profondeur de pénétration d'un laminé de verre après impact.....	122
FIGURE 7.13 : Représentation graphique des données expérimentales du cône de fracture en fonction de l'énergie cinétique à la bouche du canon.....	122

- FIGURE 7.14 :** Représentation graphique des données expérimentales de la profondeur de pénétration en fonction de l'énergie cinétique à la bouche du canon.....123
- FIGURE 7.15 :** Laminés de verre avec intercalaire de TOCgel a) avant impact, b) au moment de l'impact, c) lors de la déformation maximale et d) avec la déformation finale pour une énergie à la bouche du canon de 650 J environ.....124
- FIGURE 7.16 :** Représentation graphique des données expérimentales du coefficient d'endommagement de Johnson en fonction de l'énergie cinétique à la bouche du canon.....129

Liste des Tableaux

TABLEAU 3.1 : Caractéristiques des nanocelluloses selon la source et le procédé de fabrication.	13
TABLEAU 3.2 : Différences entre les NFC, les MFC et les NCC.	24
TABLEAU 3.3 : Comparaison des propriétés des nanofibres de cellulose, de la nanocellulose cristalline et de la pâte kraft de résineux.....	27
TABLEAU 3.4 : Norme UL 752 : résistance pare-balle des matériaux [122].	40
TABLEAU 5.1 : Propriétés mécaniques du co-PVB pur, du TOCgel pur et des composites TOCgel/co-PVB.....	83
TABLEAU 6.1 : Données expérimentales de la température de dégradation de l'échantillon témoin et des composites.	95
TABLEAU 6.2 : Transmission de lumière et épaisseur des échantillons témoins et des composites avec et sans verre.	101
TABLEAU 7.1 : Données expérimentales du cône de fracture et de la profondeur de pénétration en fonction de l'énergie cinétique à la bouche du canon et de l'intercalaire utilisé.....	119
TABLEAU 7.2 : Énergie cinétique à la bouche du canon en Joules de différents projectiles en fonction du type d'arme [173].	126
TABLEAU 7.3 : Données expérimentales du cône de fracture, de la profondeur de pénétration et du facteur d'endommagement des échantillons pour une énergie cinétique à la bouche du canon moyenne de 430 J.	130

Liste des Abréviations

ACP	<i>Automatic Colt Pistol</i> , pistolet automatique
Ac-TEMPO	4 – acétamido – TEMPO
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> , Réflectance totale atténuée
BA	Butyraldéhyde
C	Calandré
CAD	Dollar canadien
Co-PVB	Poly (vinyl butyral-co-vinyl alcool-co-vinyl acétate)
E	Module de Young
EAV	Éthylène-acétate de vinyle
ED	Densité d'énergie
FMJ	<i>Full Metal Jacket</i> , balle blindée
FTIR	<i>Fourier Transformer Infra-Red</i> , Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
I2E3	Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse
IR	Infrarouge
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
MEB	Microscopie électronique à balayage
MFC	Microfibres de cellulose ou celluloses microfibrillaires
MJ	MégaJoule
MWh	MégaWatt-heure
N	Nombre d'échantillons
NC	Non calandré
NaBr	Bromure de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
Nano	Nanocellulose
NaOCl	Hypochlorite de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NCC	Nanocellulose cristalline

NFC	Nanofibres de cellulose
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i> , Système de visionnement organique
PC	Polycarbonate
PCC	<i>Phantom Camera Control</i> , Caméra de Contrôle Fantôme
Pps	Pieds par seconde
PVA	Poly (vinyl alcool)
PVB	Poly (vinyl butyral)
rpm	Rotations par minute
SG	SentryGlas®
TEMPO	2,2,6,6 tétraméthylpipéridine – 1 – oxyle
TGA/DTGA	<i>Thermogravimetry analysis</i> , analyse thermogravimétrique/dérivé TGA
T _m	Température de dégradation maximale
TOCgel	<i>TEMPO Oxidized Cellulose gel</i> , gel de cellulose oxydée au TEMPO

Chapitre 1 - Introduction

Depuis les années 2000, l'industrie papetière connaît une crise mondiale due principalement à la baisse de la demande en papiers journaux, passant d'une production de 12 millions de tonnes par an à 4 millions de tonnes par an, et aux autres papiers d'impression, avec une baisse de 3 à 4 % [1]. La chute des ventes en papiers journaux s'est intensifiée avec l'arrivée d'Internet et le développement des outils high-tech tels que les ordinateurs portables, les tablettes ou les téléphones intelligents. En Amérique du Nord, bien que les États-Unis restent le principal consommateur de papiers et cartons (71 tonnes métriques en 2015), la consommation en papiers journaux ne cesse de reculer (- 1,1 % en 2017), conséquence directe du digital. De nos jours, l'économie de l'industrie papetière se maintient grâce à de nouveaux produits autres que le papier dont l'emballage carton soutenue par la croissance des ventes en ligne [2] ou encore les papiers à usage sanitaires. En ce qui concerne le domaine du papier, il est devenu essentiel pour l'industrie des pâtes et papiers, ainsi que pour les laboratoires de recherche, de trouver de nouvelles applications au bois destinées aux papiers traditionnels en développant des matériaux biosourcés ou encore en utilisant la pâte à papier comme renfort de matrices polymériques [3]. Par exemple, il est possible d'ajouter de l'acide polylactique, un biopolymère, pour renforcer la cellulose de bois dans le but de mieux résister aux attaques biologiques ou d'ajouter du polyéthylène aux fibres de cellulose pour améliorer les propriétés antichocs des composites [4,5].

De nos jours, les centres de recherche dans le domaine des pâtes et papiers se tournent vers le développement de nouveaux matériaux mêlant propriétés innovantes et coût de production raisonnable. Dans ce but, les laboratoires se sont tournés vers des produits à base de nanocellulose. De plus, cette démarche s'inscrit bien dans l'enjeu mondial de faire face aux problèmes environnementaux puisque la nanocellulose est un produit renouvelable moins polluant, plus économique et recyclable contrairement aux polymères thermoplastiques [6]. Son utilisation est primordiale pour contrer l'épuisement des ressources fossiles, réduire les émissions de gaz à effet de serre et

enrayer les problèmes de recyclage des déchets. En effet, il est possible de développer des produits pouvant remplacer les matières plastiques non-dégradables.

Notre groupe de recherche s'intéresse plus particulièrement à la nanocellulose oxydée qui possède plusieurs propriétés avantageuses telles que sa surface spécifique élevée, sa richesse en groupements carboxyliques et en groupements hydroxyles, ses fortes propriétés mécaniques et sa matrice flexible [7,8]. La nanocellulose est déjà utilisée dans de nombreuses applications comme agent de renfort notamment dans des matrices polymériques. Même si cette dernière ne remplace pas en totalité le polymère, elle permet d'apporter des propriétés supplémentaires à ce dernier comme par exemple permettre une meilleure dégradation du composite, de meilleures propriétés mécaniques, des propriétés antibactériennes [9], etc.

Parallèlement, la demande en vitrage de sécurité (pare-balles ou anti-effraction) ne cesse d'augmenter de jour en jour. Ce phénomène est dû à diverses problématiques telles que les nouvelles exigences architecturales, comme le développement de gratte-ciels en verre [10] ou l'augmentation des catastrophes naturelles comme les ouragans, les tornades ou les tremblements de terre. La multiplication des manifestations violentes affectant les commerces et le mobilier urbain ainsi que la prégnance des attaques terroristes dans les pays développés [11,12] expliquent aussi cette nouvelle tendance. À l'heure actuelle, ces vitrages sont composés d'au minimum deux verres feuilletés assemblés à l'aide d'intercalaires de poly (vinyl butyral) (PVB). Cependant, ces derniers sont onéreux ainsi que lourds et épais ce qui entraîne par exemple une dégradation des propriétés optiques (transparence), problème majeur dans les véhicules blindés. Le défi réside ainsi dans le maintien et l'amélioration de la transparence en diminuant le poids et l'épaisseur des laminés de verre.

Dans le but de répondre à ce défi, il a été proposé d'incorporer la nanocellulose à un copolymère du PVB : le poly (vinyl butyral-co-vinyl alcool-co-vinyl acétate) (co-PVB). Cette alternative semble cohérente puisqu'elle permet de conserver les bonnes propriétés mécaniques et l'adhésion du co-PVB [13,14] tout en incorporant un matériau rigide et transparent, la nanocellulose (nano). L'hypothèse que nous avons émise est la suivante. L'ajout d'un renfort biodégradable et peu coûteux telle que la cellulose pourrait

améliorer la résistance tout en diminuant le poids, l'épaisseur et ainsi, obtenir un produit à un meilleur coût pour des caractéristiques au moins équivalentes au produit proposé aujourd'hui. Pour étayer notre hypothèse, nous avons effectué une recherche sur l'incorporation de cette nanocellulose à une matrice de poly (vinyl butyral) puis, sur l'insertion de ce matériau à des vitrages. Diverses analyses ont été faites et leurs résultats ainsi que leur discussion sont présentés dans ce manuscrit. Pour ce faire, celui-ci a été divisé en sept chapitres.

Le premier chapitre introduit le contexte général dans lequel se retrouve le monde des pâtes et papiers de nos jours. De plus, il amène à comprendre pourquoi il est important à l'heure actuelle d'améliorer les vitrages de sécurité et de les développer afin que leur utilisation s'élargisse au quotidien.

À l'heure actuelle, les vitrages de sécurité, analogues aux verres feuilletés, sont composés de panneaux de verre et d'intercalaires. Une couche de polycarbonate peut aussi être ajoutée pour consolider le vitrage. Les intercalaires ont pour but, premièrement, de relier deux panneaux de verre entre eux, et deuxièmement, de garder les morceaux de verre en place lorsque le vitrage est brisé. Cet intercalaire est fait d'un copolymère thermoplastique à base de poly (vinyl butyral), produit pétrolier et non dégradable. Dans ce contexte, notre projet a pour objectif de proposer une solution innovante pour remplacer une partie de ce copolymère. Ce deuxième chapitre reprendra les lignes directrices des trois objectifs auxquels nous devons répondre pour notre projet. Dans un premier temps, un composite à base de cellulose a été développé à l'aide de plusieurs méthodes de fabrication optimisées. Ensuite, ce composite a été inséré entre deux verres pour obtenir les vitrages de sécurité. Enfin, une étude du comportement des vitrages de sécurité a été effectuée sous des contraintes dynamiques.

Le troisième chapitre regroupe une revue de littérature sur les polymères utilisés dans notre thèse, leurs méthodes de production mais aussi sur des notions balistiques importantes pour mener à bien notre projet de recherche. La première partie traite des différentes celluloses existantes, des méthodes de préparation, de leur place dans le monde actuel ainsi que de plusieurs nouvelles applications dans lesquelles ces dernières entrent en jeu. La deuxième partie est consacrée aux polymères thermoplastiques et à

leurs procédés de fabrication. Nous tâcherons d'expliquer plus spécifiquement la synthèse du co-PVB et des composites fabriqués à partir de ce polymère, partie innovante de notre projet. Enfin, la troisième partie aborde les différents types de verre, les méthodes de fabrication des laminés ainsi que les applications des vitres de sécurité (anti-effraction et pare-balles).

Le quatrième chapitre reprend toute la méthodologie mise en place pour réaliser notre projet soit la fabrication de la cellulose puis de la nanocellulose, des intercalaires et des laminés de verre. De plus, nous proposons dans ce chapitre, les techniques d'analyses utilisées pour étudier le comportement de nos échantillons que cela soient les analyses chimiques ou les analyses mécaniques statiques et dynamiques.

Le cinquième chapitre présente l'optimisation du procédé de fabrication des intercalaires de cellulose et de co-PVB. Ce dernier traite des différentes méthodes développées au cours de notre projet de recherche. Nous montrerons après obtention de plusieurs résultats et discussions de ces derniers, quelle est la meilleure méthode pour avoir un intercalaire au moins comparable à ce qu'il existe aujourd'hui. Des analyses chimiques telles que la spectroscopie infrarouge ou l'analyse thermogravimétrique ont été réalisées ainsi que des analyses physiques notamment des tests de traction. De plus, la transmission de lumière a été étudiée. Nous verrons que cette étude démontre que la méthode basée sur le principe du couchage est celle permettant le plus d'améliorer les propriétés du copolymère.

Le sixième chapitre est dédié à l'optimisation du procédé de laminage des différentes couches du vitrage ainsi que de leur étude par des analyses plus particulièrement physiques comme le test de flexion en trois points. Dans un premier temps, nous avons montré les différentes techniques testées pour laminier les vitrages ainsi que celles conservées pour effectuer les essais mécaniques. Par la suite, il est expliqué les différents défis que nous avons dû relever pour obtenir des vitres feuilletées de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Dans un second temps, ce chapitre traite de l'étude des laminés de verre à partir d'une nouvelle technique. En effet, l'ajout des intercalaires fabriqués précédemment n'était pas concluant. Nous obtenions des vitrages troubles avec une faible transparence. De plus, l'adhérence des films aux vitres était faible. Il a alors été

nécessaire de développer une technique amenant à l'obtention de vitrages transparents et non troubles, toujours avec une meilleure résistance mécanique apportée par la cellulose. Nous avons alors développé différents intercalaires de nanocellulose ou TOCgel, seul ou avec du poly vinyl alcool (PVA). Ensuite, ces intercalaires ont été assemblés entre deux films de co-PVB pur, eux-mêmes entre deux vitres. Des essais mécaniques sur ces laminés de verre ont alors été effectués. Les résultats ont cette fois-ci été concluants puisque nous avons montré que nous avions des propriétés mécaniques équivalentes à celles obtenues avec le co-PVB mais avec une masse surfacique plus faible.

Le septième et dernier chapitre est consacré à l'étude des laminés de verre en situation réelle. Cette dernière partie étudie les mêmes vitrages que précédemment mais de grandeur plus importante ($30 \times 30 \text{ cm}^2$ par rapport aux $10 \times 10 \text{ cm}^2$). Le défi a résidé dans la fabrication de films de cellulose aux dimensions désirées comme nous le verrons. Une fois les films fabriqués, les vitres ont été assemblées. Un test dynamique par puits de chute a été effectué pour simuler des impacts sur les vitrages et observer le comportement de ces derniers. Ce test nous a permis d'en tirer les deux meilleurs protocoles pour la fabrication des vitres en vue des tirs balistiques. Finalement, nous verrons des résultats prometteurs suite à ces tirs balistiques réalisés au Laboratoire des Sciences Judiciaires et de Médecine Légale de Montréal.

Chapitre 2 - Objectifs du projet

De nos jours, la méthode traditionnelle de renforcement et de blindage du verre se fait à l'aide d'intercalaire composé de poly (vinyl butyral) (PVB) et plus précisément de son copolymère le poly (vinyl butyral-co-vinyl alcool-co-vinyl acétate) (co-PVB). Cet intercalaire adhère aux deux verres ce qui amène à l'obtention d'un vitrage feuilleté. Le niveau du renforcement est dû au nombre de couches d'intercalaires et de verres. Plus le vitrage feuilleté est composé de couches, plus celui-ci est résistant aux impacts. Cependant, le co-PVB est un dérivé du pétrole et par conséquent non biodégradable. De plus, lorsqu'il est superposé pour un fort blindage, la transparence du vitrage s'en trouve affectée. C'est dans ce contexte que notre projet est innovant. En effet, l'objectif principal est d'améliorer les caractéristiques mécaniques des vitrages de sécurité tout en maintenant un haut niveau de transparence et de clarté par l'ajout de cellulose, produit écologique. Notre projet a été décliné selon trois étapes. La première étape consiste au développement de différentes méthodes de fabrication des intercalaires à partir de gel de cellulose oxydée au TEMPO (TOCgel) et du copolymère du poly vinyl butyral (co-PVB). La deuxième étape se focalise sur la fabrication des laminés de verre à partir des nouveaux intercalaires. Enfin, la dernière étape se porte sur les essais dynamiques : puits de chute et tirs balistiques. Ces essais permettront d'analyser, en situation réelle, le comportement des laminés de verre avec les intercalaires créés au laboratoire afin de comparer leurs caractéristiques avec celles des laminés de verre composés uniquement du co-PVB.

2.1 Les intercalaires

Avant de discuter des intercalaires en eux-mêmes, il est à noter que l'enjeu majeur dans la production de vitrages est la conservation des bonnes propriétés optiques. En effet, si les vitres étaient troubles sur nos véhicules, nous ne pourrions pas conduire. De même, si les vitres des gratte-ciels en verre étaient troubles, la luminosité intérieure serait faible et l'esthétique en serait affectée. C'est dans ce contexte que l'ajout du TOCgel devient une solution intéressante pour les renforcer tout en conservant la transparence. Deux hypothèses ont été envisagées. Une première a été le remplacement complet de

l'intercalaire de PVB par la cellulose et la seconde a été un remplacement partiel du polymère thermoplastique par la cellulose. Le co-PVB, possède des caractéristiques intéressantes dues aux trois groupes présents : le vinyl butyral, le vinyl alcool et le vinyl acétate. En effet, la littérature montre que le poly (vinyl acétate) peut être facilement greffé à la cellulose [15]. De plus, le poly (vinyl alcool) est pourvu de très bonnes propriétés d'adhérence et permet ainsi au film intercalaire de coller aux verres sodocalciques composant le vitrage feuilleté [13]. Cette caractéristique nous a permis de suivre la seconde hypothèse pour notre projet, un remplacement partiel du co-PVB, puisque cette propriété est primordiale dans la fabrication des vitrages et la cellulose n'adhère aucunement à des vitres. Enfin, le poly (vinyl butyral) présent à 80 % dans le copolymère détient la propriété la plus attrayante dans notre projet : la transparence.

La première solution retenue pour l'élaboration de l'intercalaire de cellulose et poly (vinyl butyral) a été le mélange et l'incorporation des deux matrices entre elles. Notre but a donc été de développer un protocole simple, rapide et peu coûteux à l'aide du TOCgel fortement fonctionnalisé en surface, cette cellulose n'étant pas encore étudiée pour ce type d'application [13,14].

2.2 Les vitrages

En ce qui concerne les vitrages, l'objectif principal était d'obtenir des vitres avec les intercalaires à base de nanofibres de cellulose et de co-PVB en conservant une bonne transmission de lumière ainsi qu'un trouble (*haze*) faible. La première solution envisagée pour répondre à cet objectif a donc été de presser à chaud les intercalaires entre des vitres sodocalciques. De plus, nous pensions que nous aurions plusieurs problèmes pour obtenir des films de grandes dimensions. Nous avons donc supposé que la meilleure option pour la fabrication des vitres était de commencer le développement par de petites dimensions (lamelles de microscope) puis d'augmenter le format au fur et à mesure ($5 \times 5 \text{ cm}^2$, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ et enfin $30 \times 30 \text{ cm}^2$).

2.3 Le puits de chute et les essais balistiques

Dans ce cadre, l'objectif de la dernière étape de notre projet est de comparer le comportement des vitrages de sécurité existants avec nos vitrages « grands formats » ($30 \times 30 \text{ cm}^2$) grâce à des essais mécaniques dynamiques tels que le puits de chute et les tirs balistiques. Tout d'abord, il a été essentiel de développer un plus grand format pour les vitres que ce que nous avions pour les essais statiques ($10 \times 10 \text{ cm}^2$). Pour remplir ce but, nous avons rencontré une problématique importante : obtenir des films de nanocellulose de $30 \times 30 \text{ cm}^2$. En effet, ceci est une tâche compliquée car l'obtention d'une quantité suffisante de solution de nanocellulose pour avoir un film rigide, qui ne se casse pas, n'est pas évidente. Ensuite, une fois les films fabriqués, nous avons pu assembler les vitres de $30 \times 30 \text{ cm}^2$ et leur analyse a été effectuée par des tests mécaniques dynamiques.

Dans le prochain chapitre, nous allons étayer une revue de littérature non exhaustive pour montrer les diverses applications aujourd'hui développées avec de la cellulose seule, du co-PVB seul et un mélange des deux matrices. Nous y verrons aussi les nombreux protocoles et les différentes techniques existantes pour mettre en œuvre ces modes opératoires.

Chapitre 3 - Revue de littérature

Ce troisième chapitre est consacré à l'étude des procédés de fabrication existants de nos jours et des propriétés des nanofibres de cellulose (NFC) et du TOCgel ainsi que du poly (vinyl butyral-co-vinyl acétate-co-vinyl alcool). Nous analyserons les nanocomposites déjà développées à l'heure actuelle à base de chacun de ces polymères puis à base du mélange des deux matrices polymériques. Nous étudierons par la suite les différents types de vitrages ainsi que leurs procédés de fabrication et leurs caractéristiques.

3.1 Les nanocelluloses : description et propriétés

La nanotechnologie est le domaine des sciences et des techniques ayant pour but d'étudier ou de réaliser des systèmes dont la dimension est de l'ordre du nanomètre (10^{-9} m) [16]. En pâtes et papiers, la nanotechnologie est associée à deux technologies distinctes : les systèmes de rétention et les nanofibres de cellulose. Avec une baisse de plus de 30 % du nombre d'usines de pâtes et papiers au Québec entre 2000 et 2012 [17], l'utilisation de la nanocellulose dans les composites est vue comme un vent de renouveau par les centres de recherche en pâtes et papiers [18]. En effet, les gouvernements fédéraux et provinciaux du Canada ont investi plus de 640 millions de dollars dans la recherche en nanotechnologie au cours de la dernière décennie [19].

Les nanocelluloses sont des éléments ayant des tailles celluloses unitaires de moins de 100 nm dans au moins une dimension. Récemment, des études montrent que les nanocelluloses font l'objet de recherche pour des utilisations dans de nombreux domaines tels que l'agroalimentaire [20,21], le médical [22,23], la construction [24] et plus généralement dans les biomatériaux [25,26] avec, respectivement, les papiers alimentaires [27], les pansements [28], les matériaux isolants [29], les textiles [30], etc. (Figure 3.1). Dans notre cas, la nanocellulose sera utilisée comme renfort d'un polymère thermoplastique ce qui nous amènera à regarder ce que sont plus spécifiquement les composites.



Figure 3.1 : Exemples de domaines d'utilisation des nanocelluloses avec a) des pots de miel dans l'agroalimentaire [27], b) des pansements dans le médical [28], c) de la ouate de cellulose dans la construction [29] et d) un textile hydrophobique dans les biomatériaux [30].

Un composite est un matériau composé d'éléments hétérogènes non miscibles, de plusieurs phases distinctes, de granulés, de fibres (de verre, d'aramide, de carbone, de bore, de carbure de silicium) ou de fils durs et résistants associés à un liant ou une matrice de résine ou de métal (pour les composites à matrice métallique) [16]. Par extension, un nanocomposite est un matériau solide multiphasé dont une des phases possède au moins une dimension inférieure à 100 nanomètres [31]. Généralement, c'est la combinaison d'une matrice massive (macromolécules) avec une phase de renfort nanométrique (particules, feuillets ou fibres). Ces deux phases ont des propriétés différentes et apportent au nanocomposite formé des propriétés supplémentaires [32]. Lorsque les nanocelluloses sont utilisées en renfort, les nanocomposites sont désignés comme des nanocomposites de cellulose ou des composites de nanocellulose.

La cellulose est le polymère le plus abondant sur la planète, c'est une ressource biodégradable, renouvelable et recyclable [33]. En effet, la cellulose constitue 10^{11} tonnes sur la Terre avec une production annuelle estimée à 1000 milliards de tonnes. En outre, 80 % de la cellulose se trouvent dans les forêts [34]. Ce polymère est constitué d'une longue chaîne linéaire et homogène composée de macromolécules : les polysaccharides. Deux unités de polysaccharides (ou glucose), reliées par des liaisons β -glycosidiques, vont alors former ce que l'on nomme une unité de cellobiose. La cellobiose, quant à elle, est reliée par des liaisons éther β ($1 \rightarrow 4$) (Figure 3.2), et est répétée à chaque fois. Ce nombre de répétitions est appelé le degré de polymérisation et il varie selon l'espèce de végétale, dans notre cas en fonction du bois choisie [35,36]. De plus, chaque molécule de glucose possède deux fonctions alcools secondaires sur les carbones 2 et 3 ainsi qu'une fonction alcool primaire sur le carbone 6 qui vont permettre les transformations chimiques mais aussi les liaisons physiques avec d'autres matrices (particules ou polymères).

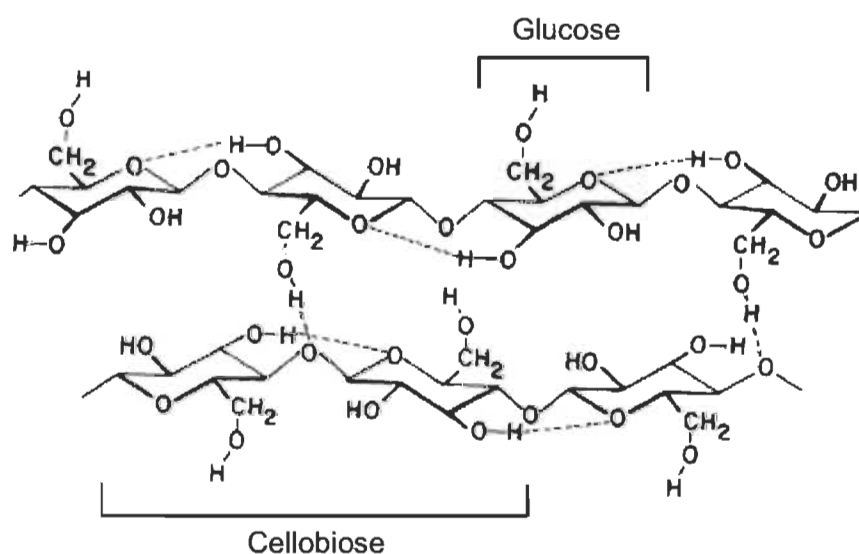


Figure 3.2 : Structure de la chaîne de cellulose.

Par la suite, les cellobioses vont former des microfibrilles reliées entre elles par des ponts hydrogènes [37] dus à la présence de groupements hydroxyles le long des chaînes. La polarité des chaînes de cellulose va permettre un arrangement parallèle ou

antiparallèle des chaînes à l'intérieur du cristal de cellulose appelé cristallite. La Figure 3.3 présente la structure de la fibre de cellulose [38].

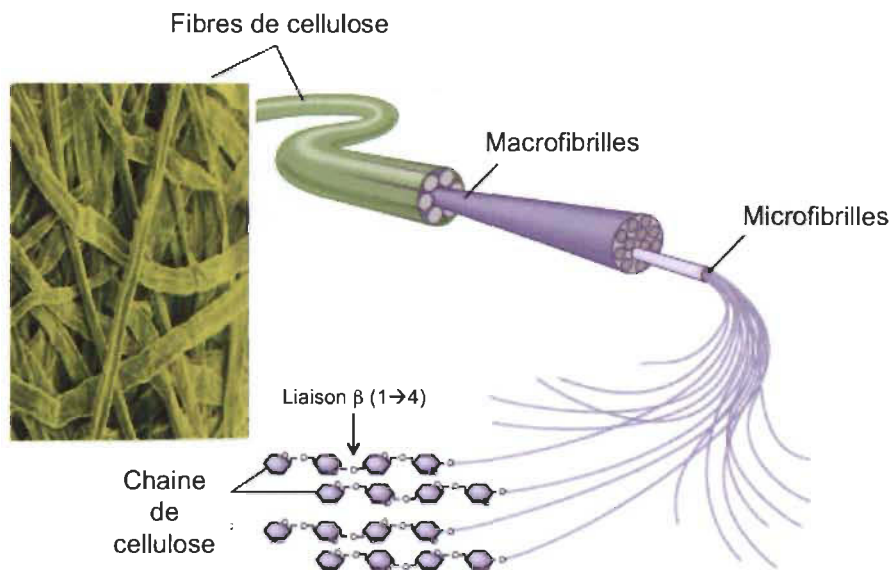


Figure 3.3 : Structure d'une fibre de cellulose [39].

Malgré une structure commune, les nanocelluloses ont des longueurs et largeurs ainsi qu'un type qui varient selon la méthode de préparation utilisée. Nous pouvons distinguer trois types : la nanocellulose cristalline (NCC) [40], la cellulose microfibrillaire (MFC) [41] et les nanofibres de cellulose (NFC) [42]. Leur différence est montrée sur la Figure 3.4 à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). En effet, les images du MEB montrent que les NFC sont des fibres longues de diamètre nanométrique, les MFC ont un diamètre d'une centaine de micromètres tandis que les NCC sont courtes avec un diamètre proche de celui des NFC. Ces différents types sont obtenus en fonction de la source et du procédé de fabrication (Tableau 3.1) [18,43-45]. Lors de notre étude, nous nous sommes intéressés plus spécifiquement aux NFC qui peuvent être obtenues à l'aide des traitements les plus courants :

- Traitement chimique de la surface des fibres ;
- Traitement mécanique ;
- Traitement enzymatique.

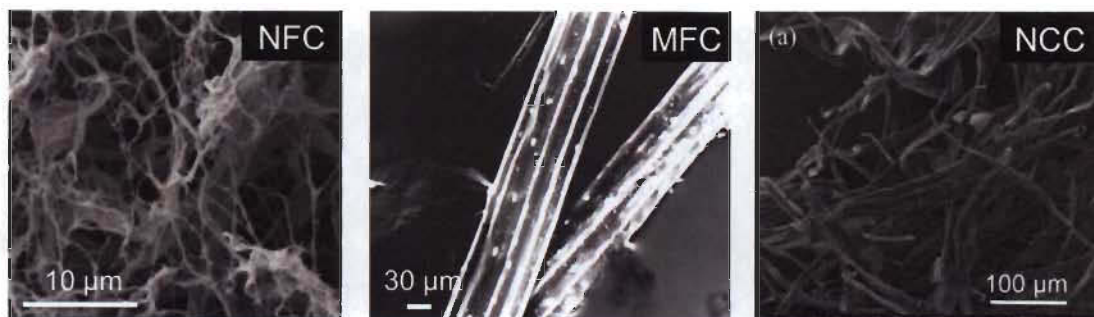


Figure 3.4 : Microscopie électronique à balayage des nanofibres de cellulose (NFC), des microfibrilles de cellulose (MFC) et des nanocelluloses cristallines (NCC).

Tableau 3.1 : Caractéristiques des nanocelluloses selon la source et le procédé de fabrication.

Méthode de fabrication	Type	Source	Longueur (nm)	Largeur (nm)
Chimique	NCC	Végétaux	100 – 300	10 – 20
Chimique + mécanique	NFC	Végétaux Coton	200 au micron	3 – 5 5 – 10
Mécanique	MFC	Végétaux	200 au micron	20 – 90
Bioprocédés	NFC	Bactéries	100 à plusieurs microns	10 – 50
Enzymatiques	NFC	Végétaux	200 – 4000	10 – 50

Le Tableau 3.1 montre que les NFC possèdent plusieurs avantages par rapport au NCC. En effet, qu'elles soient végétales ou bactériennes, elles ont :

- Une longueur plus importante que les MFC et les NCC ;
- Des parties amorphes qu'elles conservent contrairement aux NCC qui sont composées uniquement de parties cristallines (Figure 3.5);
- Une largeur en moyenne de 3 à 4 nm et une longueur variant de 200 nm à quelques microns [45,46].

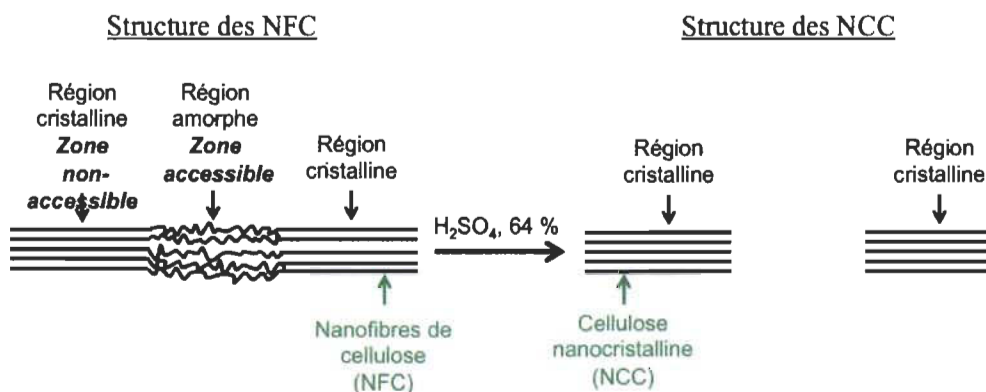


Figure 3.5 : Comparaison de la structure des nanofibres de cellulose et des nanocelluloses cristallines.

3.2 Méthodes de préparation des nanocelluloses

Plusieurs méthodes de fabrication existent pour produire les nanofibres de cellulose telles que le traitement mécanique ou le traitement chimique. En effet, les NCC sont fabriquées par digestion acide quant aux MFC, elles sont principalement produites par traitements mécaniques tels que le raffinage, l'homogénéisation à haute pression, le *cryocrushing* ou encore le broyage. En ce qui concerne les NFC, ces dernières sont fabriquées par les mêmes traitements que les MFC mais sont habituellement couplées avec des prétraitements chimiques ou enzymatiques, notamment l'oxydation TEMPO en milieu alcalin. Nous allons détailler l'ensemble de ces traitements.

3.2.1 Les celluloses microfibrillaires (MFC)

Dans cette première section, nous allons voir comment sont produites les celluloses microfibrillaires. Dans l'industrie des pâtes et papiers, le raffinage est un traitement mécanique utilisé lorsque les pâtes à papiers sont en suspension dans l'eau. Cette technique permet d'augmenter le potentiel de liaison des fibres. En effet, celles-ci sont rendues plus flexibles et les microfibrilles sont relâchées à la surface de la pâte [18,47]. Ces fibres en suspension aqueuse vont alors être soumises à des forces de compression et de cisaillement qui vont modifier leur structure. Généralement, trois effets sont associés à ces transformations :

- L'hydratation ;
- La fibrillation ;
- La coupe [48].

L'hydratation va provoquer leur gonflement, augmenter leur souplesse et favoriser les liaisons inter fibres. Cette étape permet la solidité du papier lors du raffinage. Ensuite, la fibrillation est le traitement mécanique qui va amener un frottement des fibres engendrant l'apparition de fines fibrilles. Il est à noter que plus le degré de fibrillation est grand, plus la résistance est grande. Enfin, la coupe est le procédé de raffinage qui amène à la réduction de la longueur des fibres [49]. Maintenant que nous avons vu les effets du raffinage de manière générale, nous allons voir quelques exemples de procédés effectués par des équipes de recherche avec leurs avantages et leurs inconvénients.

Un groupe de recherche a dispersé de la cellulose de bois dur dans de l'eau avec une concentration de 0,2 % formant une solution visqueuse pour la fabrication de ses MFC. Ils ont laissé cette solution se disperser pendant deux jours pour obtenir des fibres de cellulose dispersées. Ensuite la fibrillation de ces dernières a été faite à l'aide d'un homogénéisateur à haute pression [50]. Après la réaction, les nanofibres sont restées attachées aux fibres. Néanmoins, ce procédé est particulièrement énergivore, inconvénient environnemental majeur à l'heure où l'utilisation de l'énergie électrique doit être limitée [18].

Chakraborty et son groupe de recherche ont développé une autre méthode qui consiste, dans une première étape, à raffiner une pâte kraft sous haute intensité grâce à une vitesse des disques de 125 000 rotations par minute (rpm). Dans une seconde étape, le *cryocrushing* est effectué [51]. Le principe de cette technique est le broyage d'une suspension de pâte qui a été congelée dans l'azote liquide [52]. Contrairement au procédé précédent, la présence de microfibrilles attachées aux fibres est observée et des microfibrilles libres ont aussi été fabriquées. Comme précédemment, ce procédé demande une forte consommation en énergie. De plus, cette technique affecte la

structure par l'application d'un grand froid sur ces dernières. L'obtention de microfibrilles plus minces est toutefois possible en combinant l'homogénéisation à haute pression à d'autres procédés. En effet, l'homogénéisation à haute pression permet de délaminer les parois cellulaires des fibres et de libérer des fibrilles nanométriques. Toutefois, il est nécessaire de coupler ce procédé à d'autres car il est un grand consommateur d'énergie pouvant atteindre 30 MWh/tonne. Des techniques comme les prétraitements enzymatiques ou mécaniques ainsi que l'introduction de charge effectués au préalable permettent de diminuer cette consommation à 1 MWh/tonne [53]. Néanmoins, tous ces traitements physiques restent moins efficaces que les méthodes chimiques.

3.2.2 Les nanocelluloses cristallines (NCC)

La cellulose est constituée de liaisons β (1 \rightarrow 4) glycosidiques ainsi que de trois groupes hydroxyles en C₂, C₃ et C₆ sur chacune des unités de glucose. Cette structure lui confère sa réactivité chimique. Les liaisons β (1 \rightarrow 4) glycosidiques sont sensibles à l'hydrolyse acide et leur rupture entraîne une dépolymérisation. La force de l'acide, la concentration, la température et la durée de la réaction sont autant de facteurs qui influenceront l'importance de la dépolymérisation. L'hydrolyse acide des microfibrilles de cellulose permet de préparer les monocristaux de cellulose ou *whiskers* appelés plus communément nanocellulose cristalline. L'acide attaque alors plus facilement les zones contenant des défauts de structure le long de l'axe principal. Il permet également une hydrolyse transversale des microfibrilles en monocristaux qui seront plus courts mais de mêmes largeurs [54].

Les NCC sont préparées à l'aide d'une hydrolyse acide en utilisant 60 % d'acide sulfurique à 40 °C pendant 4 heures sous agitation constante. Pour stopper cette réaction, la suspension obtenue est immédiatement diluée avec de l'eau déminéralisée. Enfin, le mélange est centrifugé et la suspension de NCC est récupérée [55]. Le traitement à l'acide sulfurique permet l'élimination des parties amorphes présentes sur les fibres de cellulose.

Cette réaction est appréciable puisque tous les produits obtenus peuvent être transformés. Par exemple, le glucose obtenu en sortie peut être transformé et utilisé comme additif à la coupe carburant essence après avoir subi une fermentation pour la fabrication d'éthanol [56]. Toutefois, les deux inconvénients majeurs à l'utilisation de cette technique sont la température élevée nécessaire à un bon rendement et le temps de réaction. Nous allons, dans la prochaine section, étudier les divers traitements possibles à l'obtention de nanofibres de cellulose, celles que nous utiliserons lors de notre projet.

3.2.3 Les nanofibres de celluloses (NFC)

Dans cette section, nous allons voir les divers traitements qui amènent à l'obtention des nanofibres de cellulose tels que le traitement enzymatique, le traitement par voie chimique ainsi que l'oxydation par le médiateur TEMPO.

3.2.3.1 Le traitement enzymatique

Il est admis, dans le domaine des biotechnologies, que les bioprocédés recouvrent toutes les mises en œuvre de systèmes vivants ou de leurs constituants dans le but de produire des biens et des services [57]. Lors de la fabrication de NFC, l'une des méthodes les plus respectueuses pour l'environnement est l'utilisation de bioprocédés. Dans ce cas, la cellulose est produite par trois bactéries : *Acetobacter*, *Acanthamoeba* et *Achromobacter* (Figure 3.6) [58-60]. L'*Acetobacter* est l'espèce amenant la meilleure production puisqu'elle n'est pas pathogène et permet une production de fibres facilement isolables [61]. L'*Acanthamoeba* et l'*Achromobacter* sont deux bactéries pathogènes fréquemment présentes, respectivement, dans les maladies du système nerveux central et dans les voies respiratoires des personnes atteintes de mucoviscidose.

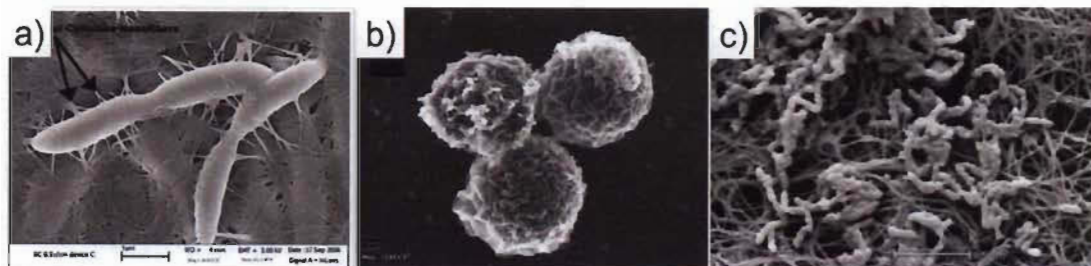


Figure 3.6 : Cellulose produite par des bactéries a) *Acétobacter* [58], b) *Acanthamoeba* [59] et c) *Achromobacter* [60].

Le traitement enzymatique est une méthode intéressante puisque le contrôle de la masse moléculaire et de la structure de la cellulose est possible par les conditions de culture et les substrats utilisés. Les nanofibres obtenues possèdent généralement une largeur de 70 nm et une longueur allant jusqu'à quelques microns [36]. Le degré de polymérisation de ces nanofibres est très élevé, de 2000 à 8000, par rapport aux autres méthodes (< 2000). Quant au taux de cristallinité, il varie de 60 à 90 %. Ces propriétés permettent aux NFC bactériennes d'avoir plusieurs applications, par exemple dans le domaine du textile [36].

3.2.3.2 La voie chimique

Une autre voie de fabrication pour les NFC est par la voie chimique. Tout d'abord, l'ionisation des MFC est une technique chimique permettant de séparer les NFC. La Figure 3.7 montre un agencement possible des chaînes de cellulose pour former une microfibrille.

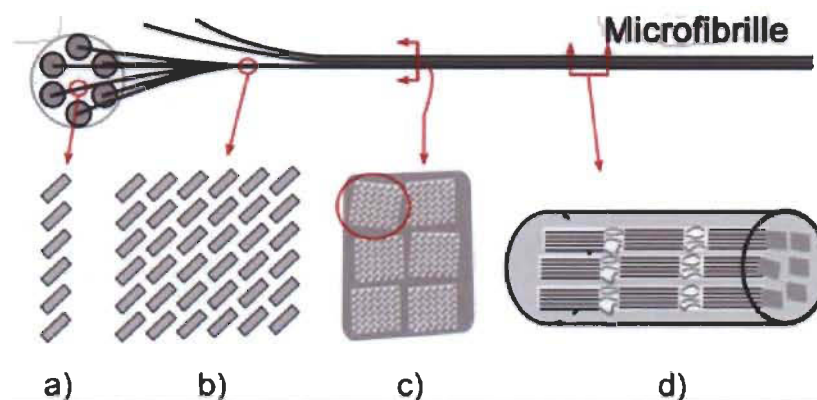


Figure 3.7 : Structure fibrillaire de la cellulose : a) feuillets, b) fibrille élémentaire, c) ensemble de fibrille élémentaire et d) microfibrille.

Dans un premier temps, des feuillets (Figure 3.7a) sont formés lors de la biosynthèse du polymère. Ensuite, ces feuillets sont assemblés en fibrille élémentaire (Figure 3.7b), ces derniers pouvant s'assembler en structure plus grande (Figure 3.7c). Enfin, l'assemblage de tous ces sous-éléments forme une microfibrille (Figure 3.7d) contenant des parties cristallines et des parties amorphes.

La formation de NFC dépend de la dissolution des zones cristallines de la cellulose en milieu acide. Afin de conserver les régions amorphes de la cellulose, une technique basée sur l'oxydation sélective a été développée. En effet, une oxydation des groupements hydroxyles de la cellulose sur le carbone 6 est effectuée. Cette oxydation se fait à l'aide du système hypochlorite de sodium – Bromure de sodium – 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle appelé plus simplement système NaOCl – NaBr – TEMPO ou système TEMPO. En milieu aqueux, les groupements carboxyliques formés sont sous leur forme ionisée. Les microfibrilles oxydées sont alors chargées négativement et se repoussent [44,46]. Ensuite, les microfibrilles sont séparées. Cette étape peut être faite selon plusieurs méthodes à l'aide :

- D'un mélangeur mécanique [46] ;
- D'ultrasons [62,63] ;
- D'une agitation avec un barreau magnétique [45].

La Figure 3.8 montre, schématiquement, la séparation des microfibrilles de cellulose en nanofibres de cellulose. L'oxydation par le système NaBr – NaOCl – TEMPO permet de diminuer l'adhérence des microfibrilles de cellulose sans les séparer.

La libération des NFC oxydées a fait l'objet de plusieurs études. Selon la pâte utilisée pour l'oxydation et le nombre de carboxylates formés, il est possible de convertir plus de 90 % de la pâte oxydée en effectuant trois traitements successifs de 10 minutes avec un mélangeur domestique [45]. En 2007, Saito et son groupe de recherche ont montré que les microfibrilles de cellulose pouvaient être séparées par agitation avec un barreau magnétique. Ce procédé permet la préservation des fibres mais le temps est considérable : 10 jours. En 2009, Johnson et al. ont utilisé une sonde ultrasonique pour libérer les nanofibres de cellulose [64]. Toutefois, une première désintégration de la suspension de la pâte ou un prétraitement chimique [62] est nécessaire. Dans ce cas, les nanocelluloses obtenues ont une largeur d'environ 4 nm, elles sont de la catégorie des NFC. Cependant, pour les études de Saito *et al.* [45,46], elles possèdent une largeur de l'ordre du micromètre et, pour l'étude de Johnson *et al.*, une largeur en moyenne de 262 nm [64]. En 2010, Hirota *et al.* ont étudié l'oxydation d'une cellulose régénérée par le TEMPO en milieu acide afin d'obtenir des nanocelluloses solubles [65]. Cette méthode a un fort potentiel, toutefois son utilisation est limitée puisque le temps de réaction minimal est de 20 heures.

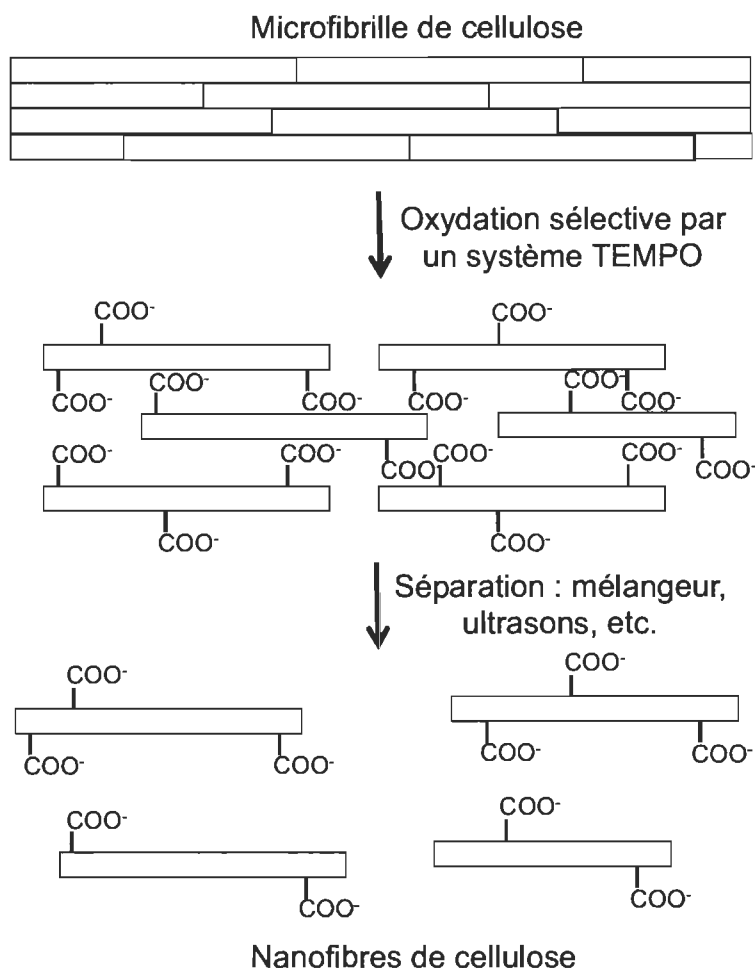


Figure 3.8 : Procédé de séparation des microfibrilles de cellulose en nanofibres de cellulose.

3.2.3.3 L'oxydation par le TEMPO

Lors de notre projet, nous fabriquerons les NFC à l'aide d'une oxydation par l'hypochlorite de sodium (NaOCl) catalysé par le radical TEMPO et le NaBr . En tant que catalyseur, le radical 4-acétamido-TEMPO (Ac-TEMPO) est privilégié, par rapport au radical TEMPO, celui-là étant plus soluble en milieu aqueux et plus stable. La Figure 3.9 présente la différence entre ces deux radicaux avec la présence d'un groupe amide sur le 4-acétamido-TEMPO. De plus, des chercheurs ont démontré que le degré de polymérisation de la cellulose est moins affecté lorsque celle-ci est oxydée par le 4-acétamido-TEMPO [66]. Plusieurs travaux ont montré le potentiel d'utilisation des

nanofibres formées par le système 4-acétamido-TEMPO – NaBr – NaOCl en milieu alcalin dans l'industrie papetière [64,66-68].

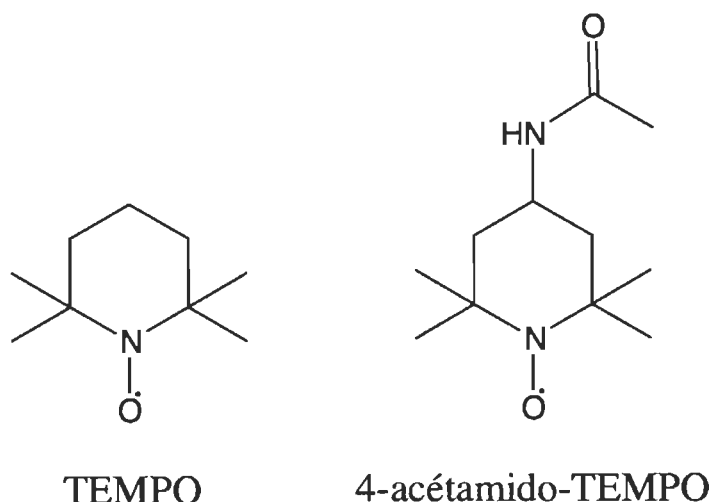


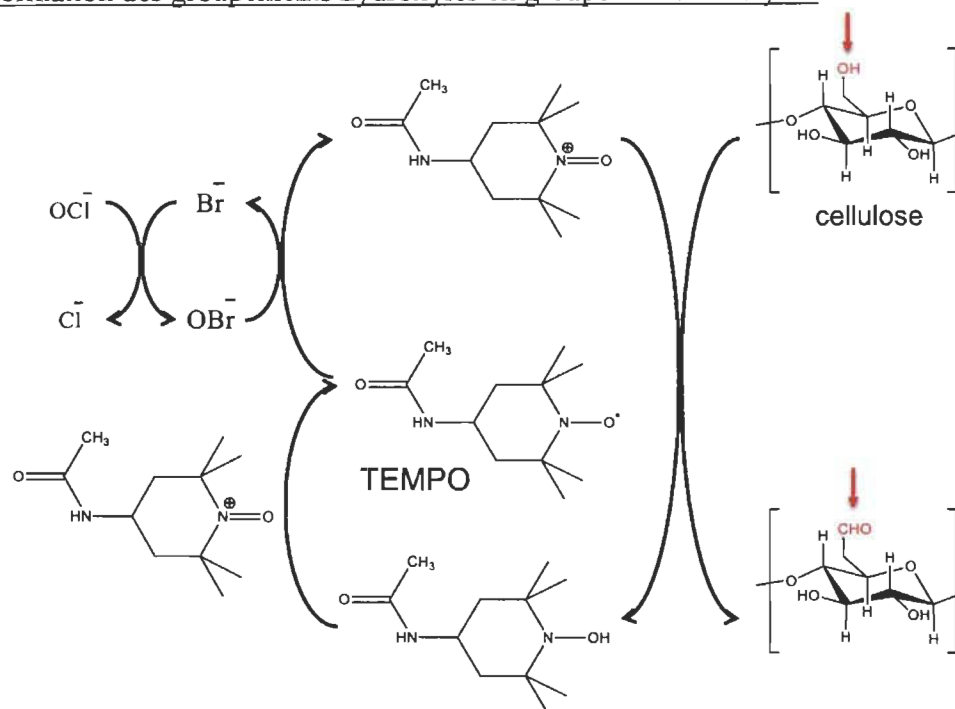
Figure 3.9 : Structure des radicaux TEMPO et 4-acétamido-TEMPO.

Dans la suite de la rédaction, le système d'oxydation 4-acétamido-TEMPO – NaBr – NaOCl sera noté plus simplement TEMPO – NaBr – NaOCl et l'abréviation TOC sera utilisée pour définir la cellulose oxydée au TEMPO, *TEMPO Oxidized Cellulose*.

Nous allons maintenant détailler le principe de la réaction entre la cellulose et ce système. La Figure 3.10 présente le mécanisme réactionnel de l'oxydation de la cellulose par le système TEMPO – NaBr – NaOCl. Nous pouvons remarquer que cette oxydation se déroule en deux étapes. Dans une première étape, l'ion bromure est oxydé par l'ion hypochlorite. L'ion hypobromite va alors oxyder le radical TEMPO pour former l'ion oxoammonium. Celui-ci transforme les groupements hydroxyles primaires (–OH) des polysaccharides de la cellulose en aldéhydes (–CHO) [34,37,69-71]. Lors de cette étape, une molécule d'hydroxylamine est libérée et réagit avec l'ion oxoammonium en milieu basique pour reformer le radical TEMPO [37,67] (Figure 3.10.1). Dans une seconde étape, une post oxydation amène les aldéhydes (–CHO) à se transformer en groupements carboxyliques (–COOH) par la consommation d'une seconde mole d'hypochlorite de sodium [64] (Figure 3.10.2). Lors de cette réaction, la formation d'une mole de groupements carboxyliques amène à la consommation de deux moles de NaOCl

et à la formation de deux moles de NaCl [34]. Le TEMPO et le NaBr sont régénérés tout au long de la réaction d'où l'utilisation du TEMPO en quantité catalytique et du NaOCl en excès.

1) Transformation des groupements hydroxyles en groupements aldéhydes



2) Transformation des groupements aldéhydes en groupements carboxyliques

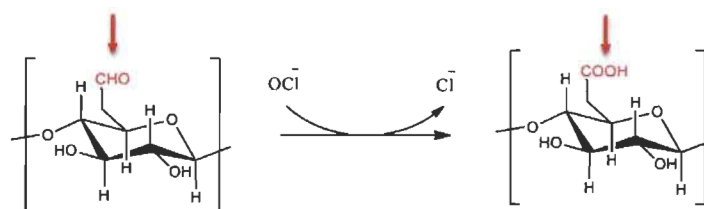


Figure 3.10 : Mécanisme réactionnel de l'oxydation de la cellulose par le système TEMPO – NaBr – NaOCl.

De nombreux travaux ont fait l'objet d'études sur l'ajout de charges négatives lors de la réaction d'oxydation avec le système TEMPO – NaOCl – NaBr à la surface des fibres [34,37,44,46,66-72]. Dans le Tableau 3.2, nous pouvons observer différents éléments qui confirment notre choix d'utiliser les NFC dans la fabrication de nouveaux composites.

Tableau 3.2 : Différences entre les NFC, les MFC et les NCC.

	NFC	MFC	NCC
Méthode de préparation	Oxydation au 4-acétamido-TEMPO	Homogénéisateur à haute pression	Hydrolyse acide avec 64 % de H ₂ SO ₄
Rendement	≥ 90 %	≈ 100 %	≤ 50 %
Morphologie	Largeur uniforme de 3 – 4 nm Longueur < 2 – 3 μm	Largeur irrégulière de 10 à 2000 nm	Largeur de 5 à 100 nm Longueur < 300 nm
Consommation en énergie	3,5 – 7 MJ/kg	700 – 1400 MJ/kg	≤ 7 MJ/kg

En effet, si nous regardons le rendement, ce dernier est proche de celui obtenu pour les MFC (environ 100 %) et nettement supérieur à celui des NCC (autour de 50 %). En ce qui concerne la morphologie, les NFC ont une largeur uniforme de quelques nanomètres et une longueur inférieure à 2-3 micromètres ce qui les rendent attrayantes pour les nanocomposites. Les MFC et les NCC possèdent des largeurs irrégulières et plus importantes que les NFC avec, respectivement, 10 à 2000 nm et 5 à 100 nm. Enfin, la consommation d'énergie est équivalente lors de la fabrication des NFC et des NCC (inférieure à 7 MJ/kg) mais est considérable pour la production de MFC (entre 700 et 1400 MJ/kg). En définitive, ces caractéristiques nous permettent d'en déduire que les NFC sont le meilleur compromis entre un bon rendement, une morphologie nanométrique et régulière tout en combinant une faible consommation en énergie.

Nous venons de voir les avantages de la cellulose, un biopolymère. Dans la suite de ce chapitre, nous allons expliquer pourquoi nous recherchons à produire des composites à base de cette ressource et quels sont ses avantages face aux produits du pétrole dont les procédés sont bien connus et bien implantés dans notre société.

3.3 Les nanocelluloses vs. le pétrole

De nos jours, il devient primordial de remplacer les produits pétroliers. En effet, le pétrole étant une ressource non renouvelable dont le rendement décline de plus en plus rapidement. De plus, le prix de cette matière est très variable avec une forte baisse du prix du baril depuis 2015. Cette chute est due à l'explosion du marché du pétrole avec l'exploitation du pétrole de schiste par les États-Unis. Enfin, cette ressource pose de

nombreux problèmes géopolitiques, financiers ainsi qu'environnementaux avec de fortes émissions de dioxyde de carbone [73].

Il a été montré *infra* à de nombreuses reprises que l'incorporation de matrices apolaires à la nanocellulose améliore les propriétés mécaniques. Ces nouveaux composites possèdent des avantages par rapport aux produits pétroliers puisqu'ils sont renouvelables et biodégradables [18]. Les nanocelluloses sont préparées à partir de nombreuses sources renouvelables telles que les bactéries [74], le coton [75], les plantes [76] ou encore le bois [77]. Dans notre projet, la cellulose utilisée provient de pâte kraft, une pâte chimique obtenue par le procédé au sulfate et possédant une résistance mécanique élevée [78], de bois durs. L'utilisation du bois a plusieurs avantages. Tout d'abord, au Québec, les forêts sont nombreuses donc le bois est une ressource facilement exploitable. Ensuite, l'industrie des pâtes et papiers dans le monde a connu une crise importante, très marquée au Québec avec la fermeture de plus d'une centaine d'usines de pâtes et papiers. Il est devenu nécessaire pour cette province de trouver des alternatives à l'utilisation du bois pour contrer cette crise et revitaliser ses industries. Enfin, la cellulose est un polymère naturel moins nocif pour l'environnement que le pétrole, facteur intéressant dans un contexte mondial où l'écologie devient primordiale. Remplacer des applications de produits pétroliers par des applications à base de cellulose serait bénéfique pour l'environnement et contribuerait à la diminution des gaz à effets de serre combat mené par de nombreuses organisations et de nombreux pays. En 2005, l'entrée en vigueur du Protocole de Kyoto ratifié par 141 pays soutient la volonté de diminuer les gaz à effet de serre. En effet, ce dernier stipule que les pays industrialisés (exceptés les États-Unis et l'Australie qui comptent pour plus d' $\frac{1}{3}$ de ces gaz) devront réduire de 5,2 % en moyenne leurs émissions par rapport à 1990 entre 2008 et 2012 [79]. Par la suite, les engagements des pays se sont intensifiés avec par exemple, l'Europe qui a pour objectif de réduire ses émissions de gaz de 20% d'ici 2020 [80].

De nombreuses études ont été développées sur la production et les applications des nanocelluloses mais peu sur les effets de cette matière sur la santé humaine et l'environnement [81]. Toutefois, cette ressource étant naturelle et déjà utilisée au quotidien dans les vêtements par exemple (coton), il est possible de supposer que les

risques encourus sont minimales. Nous allons étudier dans la section suivante quelques unes des applications élaborées par les laboratoires de recherche.

3.4 Les applications des nanocelluloses

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) définit un composite comme un matériau à composants divers comprenant de multiples domaines de phases différentes (non gazeux) dans lequel au moins un type de domaine de phase est une phase continue [82]. Il devient un nanocomposite si au moins l'une des phases comporte au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Lorsque les nanocelluloses sont utilisées comme renfort dans des composites, les nanocomposites formés sont désignés comme des nanocomposites de cellulose ou des composites de nanocellulose. L'utilisation des nanocelluloses dans des matériaux à matrice « bio » ou « pétrole » tels que l'alcool polyvinylique, l'acide polylactique, les polyoléfines, les polyesters et les celluloses régénérées ont été rapportées.

De nos jours, de nombreuses applications sont développées avec des produits de cellulose aux propriétés variées. Selon le domaine d'application, la nanocellulose est exploitée :

- Comme agent de renfort, généralement pour les composites [83-85] ;
- Pour ses propriétés optiques grâce à sa transparence [86-88] ;
- Pour ses propriétés conductrices permettant la formation de matériaux conducteurs [89,90] ;
- Comme agent de barrière à l'oxygène [91,92] ;
- Dans le domaine médical [23,93,94] ;
- Pour le stockage de mémoire et sa capacité magnétique [18,95].

L'application la plus étudiée est l'utilisation de la nanocellulose en tant qu'agent de renfort dans les matériaux composites. En effet, nous pouvons observer dans le Tableau

3.3 que les nanocelluloses possèdent des propriétés mécaniques intéressantes comparées aux fibres des pâtes kraft [37]. Dans le Tableau 3.3, nous remarquons que la NCC possède une surface spécifique 6000 fois plus importante que celle d'une fibre de pâte kraft de résineux. Cette caractéristique est particulièrement intéressante puisque la surface spécifique contribue à améliorer le contrôle de la réactivité lorsque les fibres sont mises en présence d'un autre matériau. Plus celle-ci est grande, meilleure sera la réactivité. En ce qui concerne les NFC, nous remarquons une surface spécifique nettement plus faible que celle des NCC mais entre 100 fois et 200 fois plus élevée que celles des fibres de pâte kraft. De plus, la force à la rupture est 14,3 fois plus élevée pour les NCC et 18,6 fois plus élevée pour les NFC que pour la pâte de résineux. Les fibres montrent donc une plus grande résistance que la pâte kraft. Les nanocelluloses ont de nombreux avantages par rapport à la pâte kraft utilisée pour la fabrication du papier. Pour notre projet, nous nous sommes particulièrement intéressés aux NFC car il est possible de contrôler les réactions par leur morphologie homogène. De plus, leur partie amorphe permet d'ajouter une matrice polymérique contrairement aux NCC qui sont inertes.

Tableau 3.3 : Comparaison des propriétés des nanofibres de cellulose, de la nanocellulose cristalline et de la pâte kraft de résineux.

Propriétés	NFC	NCC	Fibres d'une pâte kraft de résineux
Longueur (nm)	2000	200	1 500 000
Diamètre (nm)	3	10	30 000
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	100 - 200	6 000	1
Force de rupture (MPa)	13 000	10 000	700

En ce qui concerne l'utilisation de la nanocellulose en tant que renfort, Ahola, Osterberg et Laine ont montré en 2008 que l'ajout du poly (amideamine) et d'épichlorhydrine à des NFC préparées par oxydation au TEMPO améliorerait la force du papier [84]. En 2016, un groupe de recherche a démontré que les NFC étaient un bon renfort pour le poly (vinyl alcool) avec une amélioration de la force de tension passant d'environ 37 MPa à 56 MPa

[96]. Ces résultats montrent que les nanocelluloses possèdent un bon potentiel de renforcement pour les matériaux composites.

Les propriétés optiques sont une autre caractéristique intéressante de ce polymère. En effet, elles sont transparentes [86,87,91,96]. Cette propriété a permis à des chercheurs de mettre en place un système de visionnement organique (OLED), standard actuel des écrans de téléphones intelligents de haute performance, fabriqué à partir de nanocellulose [97]. En 2015, un autre groupe de recherche a montré une nouvelle méthode de fabrication d'un composite à base de NFC ayant comme application des dispositifs optoélectroniques flexibles grâce à ses propriétés de transparence [98]. Le principal intérêt est d'obtenir un composite résistant et transparent, deux propriétés particulièrement intéressantes pour notre projet de recherche. Les nanocelluloses possèdent d'autres propriétés intéressantes avec des applications dans le domaine des semi-conducteurs par exemple. Nous allons montrer quelques exemples mais ceux-ci ne font pas l'objet de notre étude.

Les fibres de nanocellulose ne sont pas conductrices de courant. Toutefois, il est possible d'incorporer une matrice amenant l'obtention d'un matériau semi-conducteur [89,98]. Kezheng, G. *et al.* ont démontré que le greffage de graphène oxydé ajoutait des propriétés conductrices aux nanofibres de cellulose. Le composite obtenu possède un fort potentiel comme papier conducteur transparent dans les dispositifs électroniques de nouvelle génération [99].

Les nanocelluloses peuvent aussi être utilisées dans le domaine médical. En 2007, Dong et Roman ont démontré que l'utilisation d'agents fluorescents sur les NCC était possible [94]. Cette application permet d'attacher les nanocelluloses fluorescentes sur des cellules cibles dans l'organisme pour les identifier et les traiter [94]. D'autres applications dans le domaine du biomédical peuvent être envisagées comme dans les pansements en utilisant les propriétés antibactériennes de la nanocellulose. En effet, Tehrani *et al.* ont fabriqué un nouveau bionanocomposite à partir de nanocellulose et de polyéthylène glycol montrant de bonnes capacités pour les pansements [23].

Dans cette optique de trouver de nouvelles applications à la cellulose, notre groupe de recherche a choisi de s'orienter vers le domaine de la sécurité en incorporant les fibres de nanocelluloses au co-PVB dans le but de renforcer les vitrages de sécurité.

3.5 Les polymères thermoplastiques

Le *IUPAC Gold Book* définit un polymère comme une molécule de masse moléculaire élevée dont la structure inclut une répétition multiple d'unités dérivées, réellement ou conceptuellement, de molécules de faible masse moléculaire relative [100]. Il existe plusieurs classes de polymères selon leurs propriétés :

- Les polymères naturels : cellulose, collagène, kératine, protéine, etc. (Figure 3.11a) ;
- Les polymères thermodurcissables : formica, bakélite, araldite, etc. (Figure 3.11b) ;
- Les élastomères : caoutchouc naturel, polyisoprène synthétique, polybutadiène, copolymère styrène-butadiène, etc. (Figure 3.11c) ;
- Les polymères thermoplastiques : polyéthylène, polystyrène, polycarbonates, poly (vinyl butyral), etc. (Figure 3.11d).

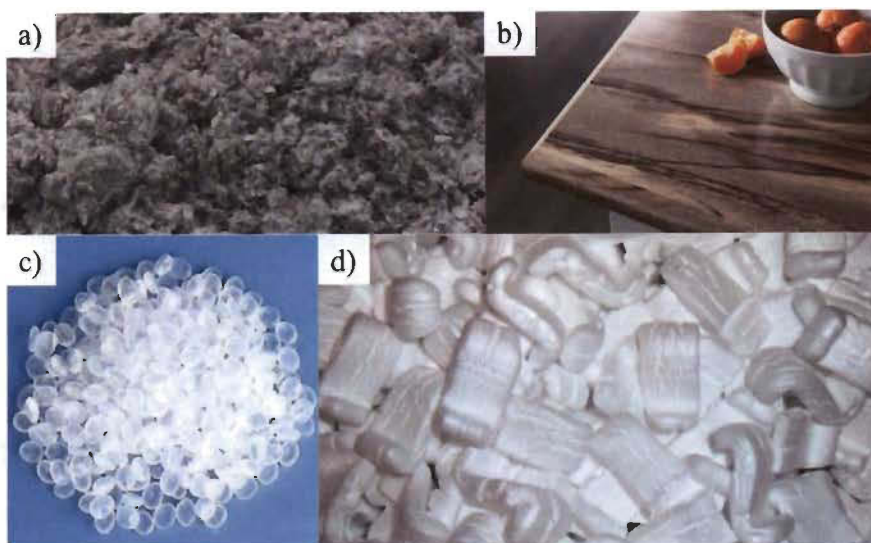


Figure 3.11 : Exemple de a) polymères naturels (cellulose), b) polymères thermodurcissables (formica), c) élastomères (copolymère styrène-butadiène) et d) polymères thermoplastiques (polystyrène).

Un polymère thermoplastique est un polymère susceptible d'être ramolli par chauffage et durci par refroidissement de manière répétée. Lors du chauffage, il peut être mis en forme par injection, extrusion ou formage dans un moule. Son principal avantage est qu'il est transformé sans réaction chimique contrairement aux polymères thermodurcissables qui font intervenir une polymérisation [101]. Ces types de polymères sont classés selon leurs propriétés et le polymère choisi pour la fabrication d'un matériau se fait en fonction de ces dernières :

- Les propriétés physicochimiques : masse volumique, absorption d'eau ;
- Les propriétés mécaniques : traction, flexion, compression, chocs Charpy et Izod, etc. ;
- Les propriétés thermiques : conductivité thermique, température de transition vitreuse, température minimale/maximale d'utilisation ou température de fragilité, etc. ;

- Les propriétés diélectriques : rigidité diélectrique, permittivités relatives ou constantes diélectriques, résistivités superficielle et transversale, etc. ;
- Les propriétés optiques : indice de réfraction, transparence, *haze* ;
- Le comportement au feu : indice d'oxygène ;
- Le taux de composants issus de sources renouvelables [102].

3.6 Méthodes de préparation des polymères thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques peuvent être mis en forme par injection, extrusion ou formage dans un moule et beaucoup d'autres. Nous allons maintenant détailler ces trois procédés.

3.6.1 L'injection

L'injection est un procédé de transformation en discontinu. Le principe de cette technique est de verser des granules dans la trémie d'alimentation. Les granules vont être chauffées et la vis d'injection sans fin va pousser la « pâte molle » obtenue dans le moule. Enfin, le moule s'ouvrira pour libérer la pièce et une autre pièce est formée (Figure 3.12). Ce procédé permet de former des pièces volumineuses en très grande quantité rapidement. Toutefois, la fabrication d'objet possédant des parois de plus de 6 mm n'est pas possible [103].

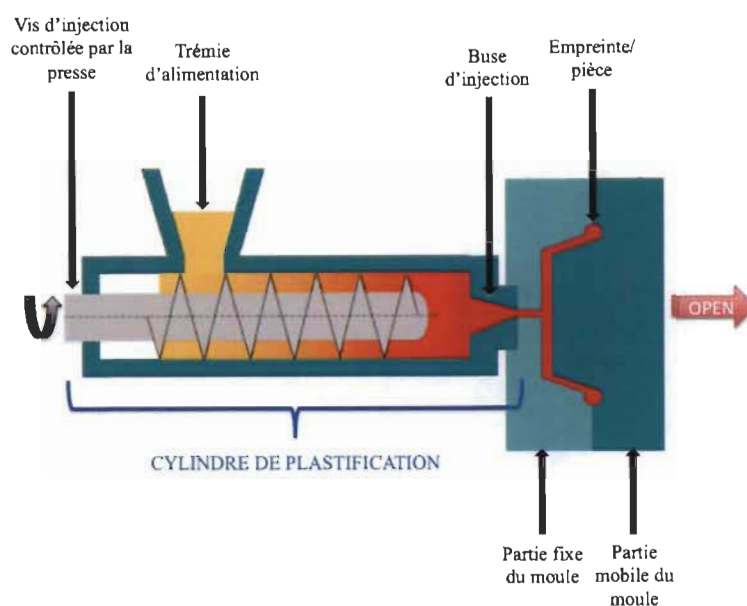


Figure 3.12 : Procédé d'injection d'un polymère thermoplastique.

3.6.2 L'extrusion

Le procédé d'extrusion est une méthode de transformation en continu contrairement à l'injection. Le principe est identique à l'injection (Figure 3.12). La différence se fait au niveau du moule. En effet, pour l'extrusion, le polymère formé sort en continu comme une « machine à spaghetti ». Elle permet d'obtenir des produits semi-finis de différentes formes de grande longueur comme des canalisations, des plaques, des grilles, des fibres optiques, etc. (Figure 3.13). Le produit obtenu est ensuite coupé à la longueur souhaitée [103].

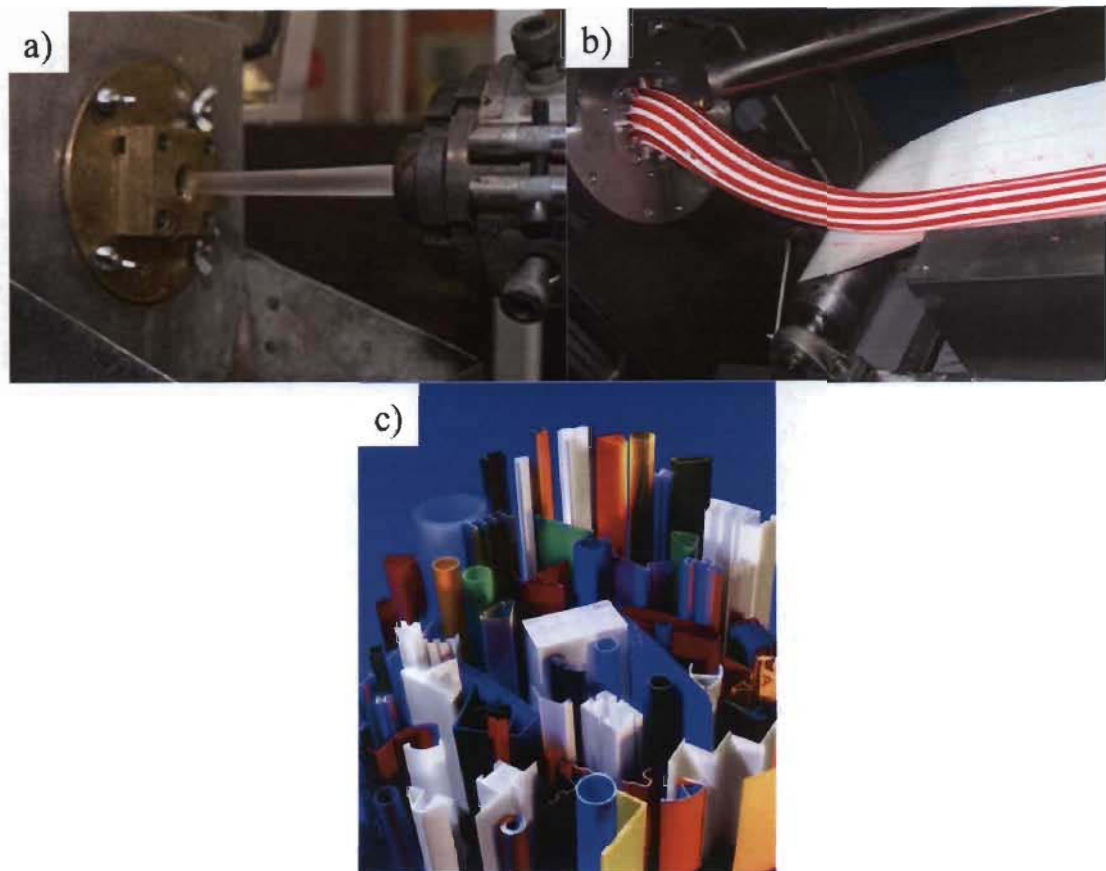
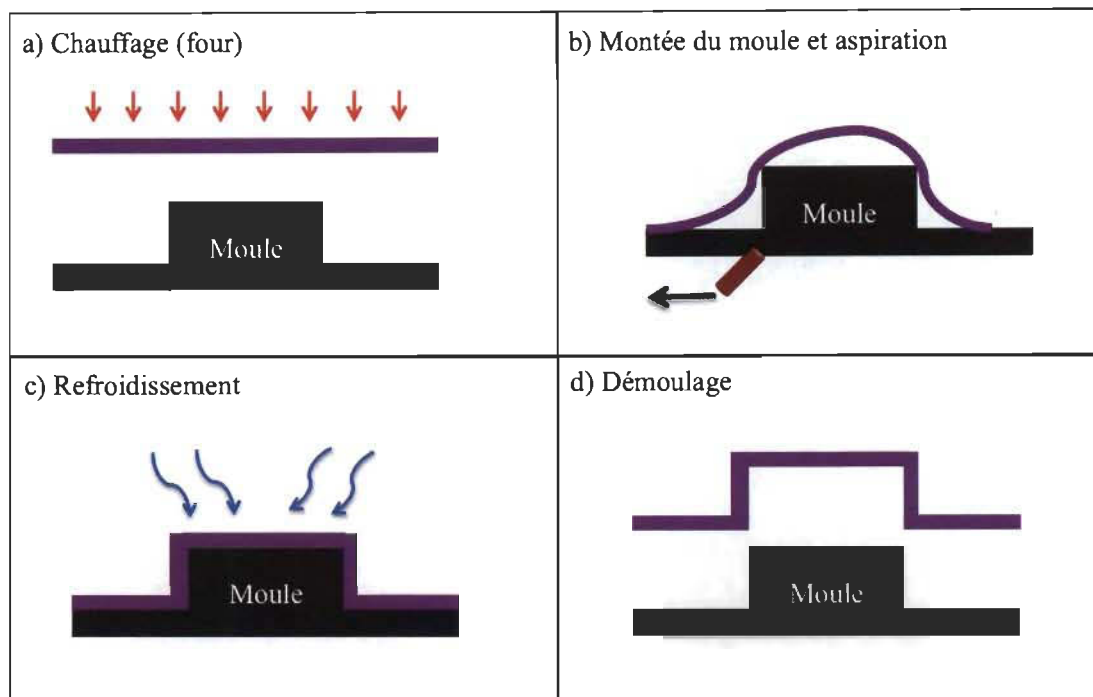


Figure 3.13 : Procédé d'extrusion : a) d'un tube [104] et b) de bonbons [105]. c) Quelques exemples de produits plastiques obtenus par extrusion [106].

3.6.3 Le thermoformage

Le thermoformage est un procédé de seconde transformation, c'est-à-dire que la matière arrive déjà sous forme de plaques, de tubes ou de profilés. Ce matériau va être ramolli pour ensuite être moulé dans un moule métallique. L'adhésion du polymère se fait par aspiration sous vide ou par plaquage par injection d'air (Figure 3.14). Les pièces réalisées peuvent être de grande taille avec de fines parois. Ce procédé permet d'obtenir des matériaux de formes géométriques simples tels que des pots de yaourts, des baignoires ou des éléments de carrosserie [103].



■ Matière plastique sous forme de plaque, tube ou profilé

Figure 3.14 : Procédé de thermoformage : a) le chauffage, b) la montée du moule et l'aspiration, c) le refroidissement et d) le démoulage.

3.7 Le poly (vinyl butyral-co-vinyl alcool-co-vinyl acétate) : synthèse et propriétés

Les intercalaires présents dans les vitrages sont généralement à base de poly (vinyl butyral) [107]. Le PVB est par nature un copolymère à cause de la formation d'intermédiaires lors de la réaction qui ne réagissent pas en totalité : le poly (vinyl butyral-co-vinyl alcool-co-vinyl acétate) (co-PVB). Il est transparent, possède d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne adhérence au verre [108]. Cette adhérence est due aux groupements hydroxyles présents sur le squelette du co-PVB après réaction. En effet, celui-ci est synthétisé par la réaction entre le poly (vinyl alcool) et le butyraldéhyde en milieu acide (Figure 3.15) [13]. Le poly (vinyl acétate) est hydrolysé puis l'alcool formé (poly (vinyl alcool)) subit une acétylisation avec le butyraldéhyde.

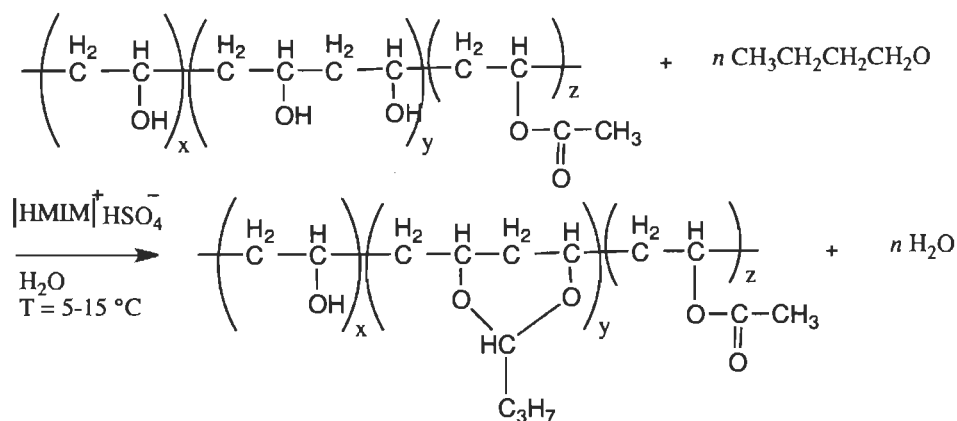


Figure 3.15 : Synthèse du poly (vinyl butyral).

Ce copolymère possède une autre propriété moins connue : l'isolation phonique. En effet, ce dernier amortit les vibrations et est une barrière efficace au bruit. Inséré entre deux verres, le son passera beaucoup plus difficilement et le vitrage permettra un meilleur confort phonique [109].

3.8 Les composites à base de poly (vinyl butyral)

À l'heure actuelle, plusieurs groupes de recherche ont fabriqué des intercalaires à base de poly (vinyl butyral) (PVB) selon des méthodes variées. Nous verrons dans la suite, que ces nouveaux composites peuvent être constitués de matrices diverses.

Tout d'abord, Pistek *et al.* ont développé un nanocomposite à base de PVB et de montmorillonite modifiée. Pour élaborer ce matériau, un greffage a été effectué avec différents agents de modification : triméthylchlorosilane, octyltriméthoxysilane, 3-aminopropyltriéthoxysilane et un agent de remplissage commercial modifié. Leurs résultats montrent une baisse de la transmission de lumière pour chacun de ces composites par rapport au PVB pur (81 %). Toutefois, pour deux des composites, le groupe de recherche a trouvé une transmission de lumière proche du PVB pur (> 70 %). Malgré une transmission de lumière plus faible, les essais mécaniques montrent que l'ajout d'un nanomatériau comme la montmorillonite améliore la force de tension. En effet, cette propriété est supérieure à celle du PVB pur pour un grand nombre des composites formés [110].

Ensuite, un autre groupe de recherche a développé un nanocomposite à base de cellulose de coton et de butyraldéhyde par greffage. Un des composites obtenus montre une bonne transmission de lumière : proche de 84 % dans le visible, valeur similaire au PVB existant dans le commerce. De plus, Chang, Teramoto et Noshio ont démontré que le composite formé possédait des propriétés mécaniques comparables à celles du PVB commercial permettant ainsi une utilisation potentielle de leur film comme intercalaire dans les laminés de verre. Cependant, le temps pour obtenir le composite est de plus d'une semaine [108].

Enfin, un nanocomposite à base de PVB et d'argile montmorillonite a été étudié par Saravanan *et al.* Pour fabriquer ce composite, une synthèse a été effectuée en utilisant des plaquettes de nanoargiles modifiées de compositions diverses et en variant le ratio butyraldéhyde (BA) – poly (vinyl alcool) (PVA). Pour chaque composite contenant un ratio $[BA]/[PVA]$ fixé (0,5 ; 0,75 ; 0,9), un suivi du module de Young a été effectué en fonction du pourcentage d'argile ajouté. Pour chaque ratio $[BA]/[PVA]$ de 0,5 ; 0,75 et 0,9, un module de Young maximal, respectivement, d'environ 40 MPa, 55 MPa et 50 MPa a été observé. Ces résultats montrent qu'il existe un optimal pour l'ajout d'une matrice nanométrique tout en améliorant les propriétés mécaniques. Comme la réaction précédente, cette réaction est longue. En effet, il faut environ 10 h de réaction pour que le greffage soit effectué [111].

Cette liste, bien évidemment non exhaustive, de composites à base de PVB et d'une autre matrice naturelle montre que différentes recherches sont en cours à l'heure actuelle. De plus, ces travaux démontrent un réel potentiel de renforcement mécanique du PVB par des polymères naturels tout en conservant une bonne transparence. Enfin, certains groupes de recherche ont pu soutenir que leur composite était viable quant à une utilisation dans les vitrages de sécurité.

3.9 Les verres

Dans cette section, nous allons observer la différence entre le verre trempé et le verre feuilleté, deux types de verres de sécurité. Les propriétés de ces derniers seront comparées aux verres sodocalciques : les verres « classiques ».

3.9.1 Les verres sodocalciques

Le verre sodocalcique est le verre le plus courant qui contient à la fois du calcium et du sodium [112]. Il est composé de seulement 70 % de silice [113]. Ces applications se retrouvent au quotidien puisqu'il compose les bouteilles et les bocaux (Figure 3.16). Il possède d'autres applications dues à son faible coût. En effet, il est utilisé pour la fabrication de tubes, de tiges ou encore de matériels de laboratoire. Toutefois, ce type de verre résiste peu à la chaleur (maximum 80 – 90 °C) [112]. Il est le plus utilisé car il est facile à transformer à chaud et à froid. En effet, il peut être découpé, usiné, percé, bombé, dépoli, trempé et feuilleté [113].



Figure 3.16 : Exemples de produits en verre sodocalcique : bouteilles, pots, bocaux, flacons [114].

3.9.2 Les verres trempés

Comme son nom l'indique, le verre trempé subit une « trempe ». La trempe est un traitement thermique qui consiste, grâce au refroidissement rapide d'un produit, à obtenir à température ambiante, une structure stable à chaud ou une structure dérivée de cette dernière [115]. Au niveau des verres, ces procédés permettent d'augmenter leur résistance aux chocs. Il existe deux procédés différents : la trempe thermique et la

trempe chimique. La trempe thermique consiste à porter le verre à très haute température, jusqu'à 700°C , dans un four puis, ce dernier est rapidement refroidi. Le second procédé, la trempe chimique, amène aux mêmes résultats de résistance mais cette fois-ci le verre est placé dans un bain à 400°C contenant des sels de potassium. Ce type de verre possède une résistance de 2 à 5 fois plus importante qu'un verre sodocalcique [116]. Sur la Figure 3.17c, nous pouvons observer que le verre trempé se brise en petits morceaux non coupants contrairement au verre « classique » qui se brise en gros morceaux très coupants (Figure 3.17a), qui sont à l'origine des blessures graves et des décès lors d'impacts (ex. : accidents de voiture) ou lors d'explosions (ex. : attentats à l'aéroport de Bruxelles).

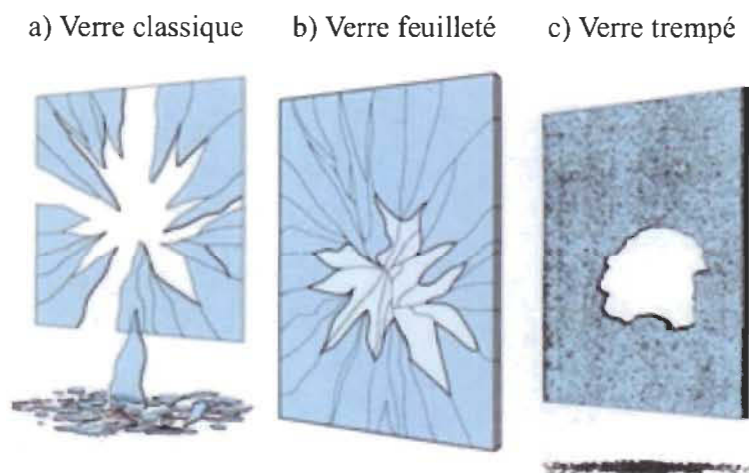


Figure 3.17 : Comparaison des brisures d'un a) verre classique, d'un b) verre feuilleté et d'un c) verre trempé [119].

Ce type de verres trouve des applications dans les garde-corps, portes et cloisons de verre, portes et cloisons de douche, verres de tympan, verres isolants, puits de lumière, vitrines de magasins [117] et les vitres de protection pour téléphones intelligents (Figure 3.18).

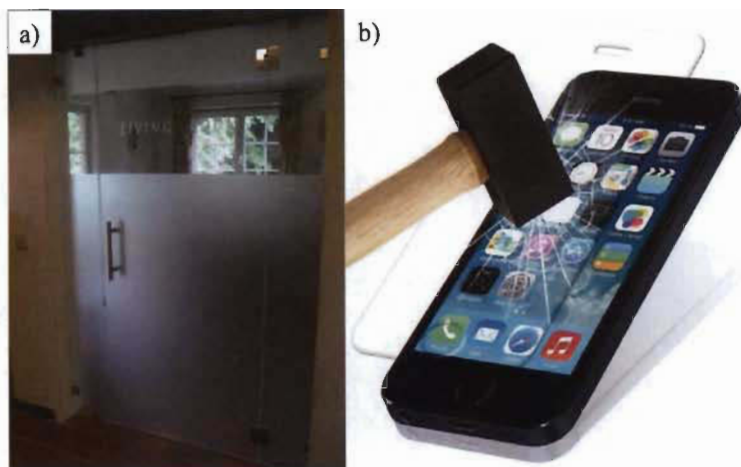


Figure 3.18 : Exemples de produits en verre trempé : a) une porte et ses cloisons de verre et b) une vitre de protection de téléphones intelligents.

3.9.3 Les verres feuilletés

Le verre feuilleté sert de protection dans les fenêtres. Ce dernier est fabriqué par assemblage des feuilles de verres et d'intercalaires. Le procédé amène l'intercalaire à devenir indissociable du verre. Cette technique de fabrication permet d'obtenir un verre plus difficile à transpercer que le verre trempé même s'il se fêle plus facilement. En effet, le verre feuilleté se brise en étoile et les morceaux restent en place alors que le verre trempé se brise en mille morceaux [118,119] (Figure 3.17b).

Il existe deux types de verres feuilletés sur le marché : les laminés de verre de sécurité et les laminés de verre pare-balles. Comme nous venons de le voir, les vitrages sont composés de feuilles de verre et d'intercalaires. Ces intercalaires sont généralement à base de poly (vinyl butyral) (PVB) mais peuvent être fabriqués à l'aide d'autres polymères tels que le polycarbonate ou l'éthylène-acétate de vinyle. Les vitrages de sécurité et pare-balles se différencient par leur nombre de feuilles de verre et leur nombre d'intercalaires. Plus précisément, les vitrages de sécurité sont le plus souvent constitués de deux feuilles de verre et un unique intercalaire (Figure 3.19a) tandis que les pare-balles sont composés de plusieurs feuilles de verre et plusieurs intercalaires (Figure 3.19b).

Le nombre de couches de verres et d'intercalaires est choisi en fonction des normes mises en place pour les vitres de sécurité et pare-balles (Tableau 3.4). De manière générale, plus le calibre à arrêter est gros, plus le vitrage aura de feuilles de verre et d'intercalaires (Figure 3.20).

Laminés de verre

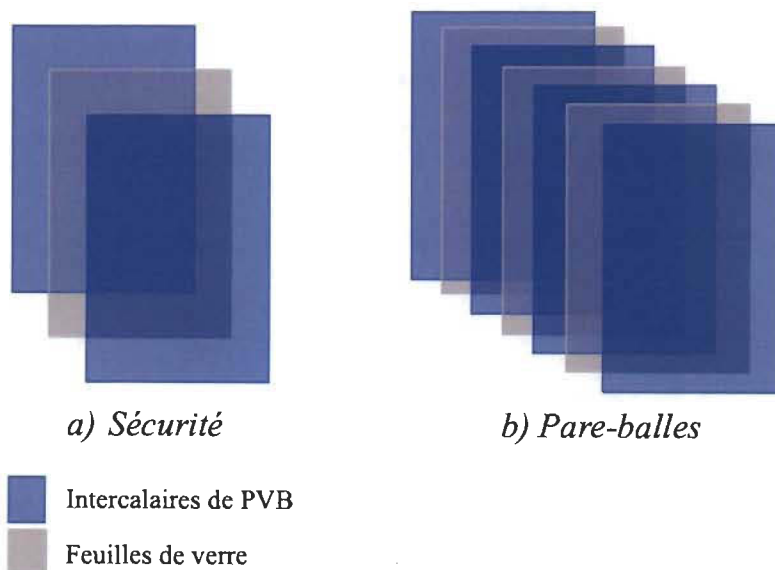


Figure 3.19 : Différence entre les laminés de verre de a) sécurité et b) pare-balles.



Figure 3.20 : Comparaison de l'épaisseur du vitrage vs. le projectile.

En effet, les verres feuilletés sont classés en fonction de leur résistance selon des normes bien précises. Dans le Tableau 3.4, nous pouvons observer les normes UL 752 spécifiques au Canada. L'Europe, elle, suit les normes NF EN 12600 et la Chine, les normes GB 17981 – 1999 [120,121].

Tableau 3.4 : Norme UL 752 : résistance pare-balles des matériaux [122].

Classe	Armes et munitions	Poids (grains)	Poids (g)	Min pps ^a	Max pps ^b	Nombre de tirs
Niveau 1	Fusil en veste de cuivre entièrement métallique de 9 mm avec noyau de plomb	124	8,0	1175	1293	3
Niveau 2	.357 magnum à pointe souple de plomb chemisé	158	10,2	1250	1375	3
Niveau 3	.44 magnum balle de plomb à semi-gaz vérifié	240	15,6	1350	1485	3
Niveau 4	Fusil à plomb de calibre .30 avec noyau à pointe souple	180	11,7	2540	2794	1
Niveau 5	Fusil à pompe de 7,62 mm avec balle blindée (calibre .308)	150	8,7	2750	3025	1
Niveau 6	Fusil de 9 mm avec balle blindée et noyau de plomb	124	8,0	1400	1540	5
Niveau 7	Fusil de 5,56 mm avec balle blindée et noyau de plomb (Calibre .223)	55	3,56	3080	3383	5
Niveau 8	Fusil à pompe de 7,62 mm avec balle blindée (calibre .308)	150	9,7	2750	3025	5
Niveau 9	Fusil de calibre .30-06, noyau en acier, charge de pointe avancée, FMJ (APM2)	166	10,8	2715	2987	1
Niveau 10	Fusil de calibre .50, balle militaire avec noyau en plomb FMCJ	709,5	45,9	2810	3091	1
Fusil à pompe	Du calibre .12 au canon rayé à balle de plomb	1 Oz.	28,3	1585	1744	3
	Du calibre .12 aux chevrotines 00 (12 grains de plomb)	1,5 Oz.	42	1200	1320	3

^a Min pps correspond à la vitesse minimale en pieds par seconde

^b Max pps correspond à la vitesse maximale en pieds par seconde

Au Canada, nous pouvons remarquer qu'une vitre de classe niveau 1 et qu'une vitre de classe niveau 6 ne seront différenciées que par le nombre de tir. En effet, l'arme utilisée est la même, une arme de poing de 9 mm, mais pour obtenir une classification de niveau 1 la vitre doit résister à 3 tirs tandis que pour être homologuée niveau 6, celle-ci doit résister à 5 tirs. Le verre feuilleté de sécurité possède de nombreuses classifications et peut trouver des applications dans de simples protections pour les œuvres de musées ou les vitrines de bijouteries comme dans des domaines plus militaires avec par exemple les chars d'assauts qui nécessitent de stopper de gros calibres.

3.10 Les laminés de verre : procédés de fabrication

Les laminés de verre sont un type de verre de sécurité constitué d'au moins deux feuilles de verre attachées par des intercalaires. De plus, ce « collage » empêche le verre brisé de se détacher. L'intercalaire est généralement à base de poly (vinyl butyral) mais peut aussi être à base d'éthylène-acétate de vinyle (EAV) (Figure 3.21).

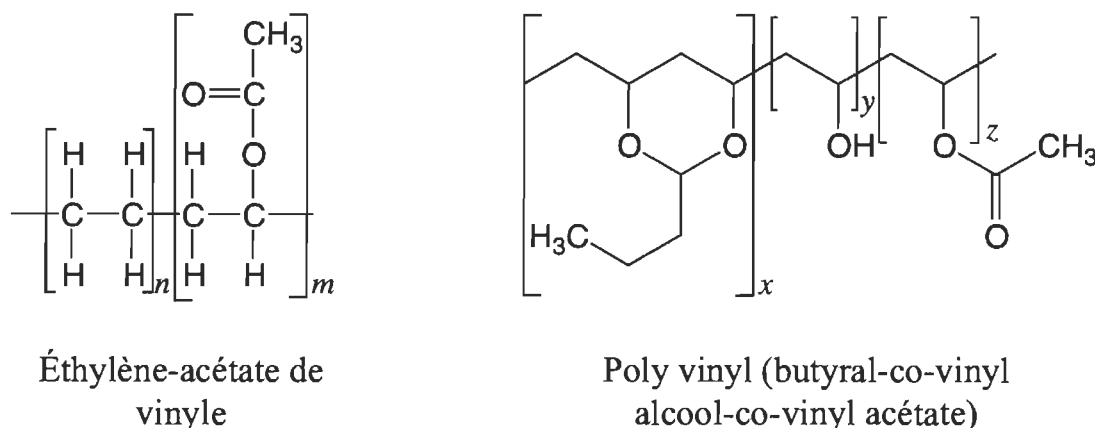


Figure 3.21 : Structure de l'éthylène-acétate de vinyle et du poly vinyl (butyral-co-vinyl alcool-co-vinyl acétate).

La technique d'assemblage de ce type de vitrage est identique pour les laminés « simples » (deux feuilles de verre et un intercalaire) et pour les laminés plus complexes (plusieurs feuilles de verre et plusieurs intercalaires). L'intercalaire est déposé entre les deux feuilles de verre qui vont être collées en combinant pression et température. Généralement, l'assemblage est fait dans une autoclave à des pressions variant de 180 à

200 PSI et des températures allant de 275 à 300 °F [123]. Un autre procédé peut être utilisé. En effet, il est possible de mettre en température l'assemblage et de pré-assembler par presse à rouleau. Ensuite, les éléments sont assemblés définitivement dans une autoclave, comme précédemment, sous l'effet de la pression et de la température [124].

3.11 Les applications des verres de sécurité et pare-balles

Les verres de sécurité et pare-balles trouvent de nos jours de nombreuses applications que cela soit dans l'automobile, l'aérospatiale, le bâtiment, les bijouteries et musées, etc. Dans cette section, nous allons étudier les applications les plus en développement à l'heure actuelle.

Une des applications particulièrement étudiée actuellement est dans l'automobile. En effet, il devient de plus en plus important de développer des matériaux amenant à une meilleure protection lors des accidents de la route [110,125-129]. En plus des nombreuses campagnes de prévention routière, les gouvernements cherchent des solutions pour diminuer le nombre d'accidents mortels sur les routes. Il est à noter que, dans le monde, le PVB dans les parebrises représente 60 % du marché de ce polymère. Ce fait explique le nombre élevé d'études portant sur les laminés de verre pour ce secteur [110]. De nombreuses recherches portent sur l'étude des fissures lors d'impact avec les laminés de verre [125,128]. Effectivement, plusieurs études ont montré que l'incorporation de PVB dans les parebrises diminuait les blessures graves et les décès lors d'accidents de la route puisque les vitrages ne se brisaient pas avec ce type de vitrages [126]. Il est à noter que cette utilisation ne diminue pas le nombre d'accidents sur les routes mais uniquement le nombre et la gravité des blessures.

Une autre application de plus en plus étudiée est dans le domaine du bâtiment avec l'augmentation des constructions d'édifices en verre. En outre, les normes environnementales pour le bâtiment sont de plus en plus sévères et strictes. Des recherches s'orientent à développer de nouveaux bâtiments mêlant design et écologie. En effet, les fenêtres doivent remplir diverses fonctions en dehors des fins architecturales telles que l'éclairage, l'aération ou la protection. Ces dernières sont

particulièrement sensibles aux charges extrêmes telles que des débris transportés par le vent. Des enquêtes sur les tempêtes sévères telles que tornades, ouragans, orages et passages frontaux menées depuis les années 1970 ont montré que la source la plus importante de dommages sur l'enveloppe des bâtiments venait de débris transportés par le vent [130]. L'étude de la résistance à l'impact des vitrages de sécurité devient une nécessité. Une autre caractéristique étudiée de nos jours est la transparence. Dans l'architecture moderne, la tendance est à la recherche d'une grande transparence pour les bâtiments avec une enveloppe en verre. De plus, dans cette même optique, le verre doit être capable d'agir comme un élément structurel porteur capable de fournir des niveaux adéquats de sécurité, de stabilité et de durabilité. Un groupe de recherche a donc comparé la résistance, la stabilité et la durabilité de divers types de laminés de sécurité (intercalaires : PVB, EVA ou SentryGlas (SG) de DuPont) à différentes températures (20, 30 et 40 °C). Ils ont pu observer que les laminés avec EVA étaient un bon compromis en résistance, stabilité et durabilité. Toutefois, le groupe de recherche conclut sur le fait que d'autres expériences devraient être menées avec d'autres matériaux du commerce [131].

Comme nous venons de le voir, les vitrages sont présents dans tous les bâtiments. Lors d'explosions de bombe ou d'attaques terroristes par exemple (Figure 3.22), les fenêtres en verre sont les premières touchées dans un large rayon. Les fragments de verre qui en résultent sont une des principales causes des décès humains [132]. Des données recueillies ont montré que plus de 80 à 90 % des blessures graves étaient dues aux fragments des verres de façades volant en pièces [133]. Ces problématiques actuelles montrent l'importance d'effectuer des recherches sur les vitrages de sécurité pour limiter les dommages lors d'explosion [132,133].



Figure 3.22 : Vitrage soufflé lors des attentats terroristes du 22 mars 2016 à Bruxelles en Belgique.

3.12 La connaissance de la résistance du verre

Les laminés de verre ont des applications dans le domaine des verres de sécurité qu'ils soient pare-balles ou anti-effraction. Ces laminés doivent donc être testés en situation réelle pour connaître leur résistance en cas d'impact de projectile ou d'impact. Avant d'effectuer ces essais réels, plusieurs caractéristiques peuvent être déterminées au laboratoire. Ces caractéristiques peuvent être obtenues soit par des analyses non destructives comme la photoélasticimétrie soit par des analyses destructives telles que les essais mécaniques.

La photoélasticimétrie permettrait de déterminer les contraintes tridimensionnelles sans détruire l'échantillon grâce à des dépouillements de franges et d'analyses d'images [134]. Cette méthode se base sur la propriété de biréfringence des matériaux. C'est une méthode d'analyse optique non destructive pouvant facilement être mise en place sur des échantillons transparents [135]. Pour effectuer cette analyse, il faut une source lumineuse telle qu'une lumière blanche, deux filtres polarisants équivalents qui seront placés de part et d'autre de l'échantillon et un dispositif de visualisation comme une caméra. Le premier filtre servira à polariser la lumière avant que celle-ci n'atteigne

l'échantillon et le second servira d'analyseur et sera placé avant le dispositif de visualisation [136]. Cette analyse est basée sur la détermination des indices de réfraction. Les matériaux transparents soumis à des contraintes répondent généralement par une modification de ce dernier [133]. Des mesures avant des tests balistiques permettraient alors d'observer l'homogénéité des échantillons tandis que les mesures effectuées après un tir montreraient la répartition des contraintes dans le matériau.

Ensuite, les essais de flexion avec l'INSTRON™ seraient nécessaires pour déterminer les valeurs utiles, par contre ce test est destructif pour l'échantillon. En effet, c'est une méthode de caractérisation d'un matériau sous le modèle de poutre placée sur deux appuis et soumise à une charge [137]. Les méthodes d'essai normalisées diffèrent selon le type de matériau à analyser. Pour le verre la norme est ASTM D 790-03 [167]. Pour le verre de sécurité (verre feuilleté), les caractéristiques à déterminer sont la résistance du verre lui-même mais aussi la résistance de l'intercalaire. Ces caractéristiques sont évaluées à l'aide du module de Young. Les tests les plus représentatifs des conditions réelles de sollicitation sont les essais de flexion en 3 points pour simuler des impacts, la contrainte est concentrée au centre de l'échantillon, ou en 4 points pour des applications structurales, la contrainte s'étend sur une zone plus grande permettant d'éviter les défaillances prématurées des matériaux [138]. De plus, ces techniques permettent de connaître l'interaction entre les différents éléments du composite. En effet, le caractère viscoélastique de l'intercalaire influence le comportement en flexion du verre. Le Centre Scientifique et Technique de la Construction (CSTC) [139] a pu observer que, à charge constante, la pression appliquée augmente progressivement quand l'intercalaire est composé de PVB ou de résine. Un second facteur important à prendre en compte dans l'évolution temporelle est la température [134,140,141]. Nécessairement, une température élevée agit comme un accélérateur de la flèche alors qu'une température basse amène à une évolution pratiquement nulle. Enfin, il faut noter que la sensibilité particulière du verre aux charges ponctuelles et la durée de chargement influencent les caractéristiques intrinsèques de ce dernier avec une diminution de la résistance lorsque le verre est mis sous flexion par exemple [134].

Cette section sur la connaissance des vitrages pare-balles et de sécurité clôture notre chapitre bibliographique. Ce dernier nous a permis de montrer que trois domaines vont devoir être mis en commun : la cellulose, les polymères et la balistique. En effet, lors de notre projet nous allons fabriquer des nanocomposites à partir de cellulose et d'un copolymère thermoplastique : le PVB. Par la suite, ces nanocomposites devront être analysés chimiquement pour confirmer la présence des deux entités et physiquement pour démontrer que notre solution de composites nanocellulosiques est meilleure que celle habituelle d'intercalaire en PVB. Enfin, la dernière partie de notre projet consistera à établir la résistance comparative de nos vitrages par rapport au témoin grâce à des essais dynamiques dont le puits de chute (simulation d'impact) et les tirs par arme à feu (situation réelle). Le prochain chapitre met en évidence la méthodologie suivie pour la production de la cellulose et de la nanocellulose jusqu'au vitrage de sécurité. Ensuite, il est expliqué les diverses techniques d'analyses utilisées lors du projet.

Chapitre 4 - Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous verrons tout d'abord la méthode de fabrication du TOCgel et de la nanocellulose pure. Par la suite, nous aborderons les procédés mis en place pour fabriquer, dans un premier temps, les intercalaires seuls puis, dans un second temps, les intercalaires lors de la fabrication des laminés de verre ainsi que leur assemblage. Enfin, nous montrerons les différents matériels analytiques que nous avons utilisés pour étudier les intercalaires ainsi que les vitrages.

4.1 Fabrication du gel de cellulose oxydé au TEMPO

Le principal matériel de notre projet est à base d'une matière renouvelable : la cellulose. Il y a plusieurs années, l'équipe du professeur Claude Daneault a développé un gel aux propriétés intéressantes dans un temps raisonnable. En effet, la préparation du gel de nanocellulose nécessite un temps de préparation de 4 heures environ. Nous allons voir comment ce dernier est fabriqué et le mécanisme mis en jeu.

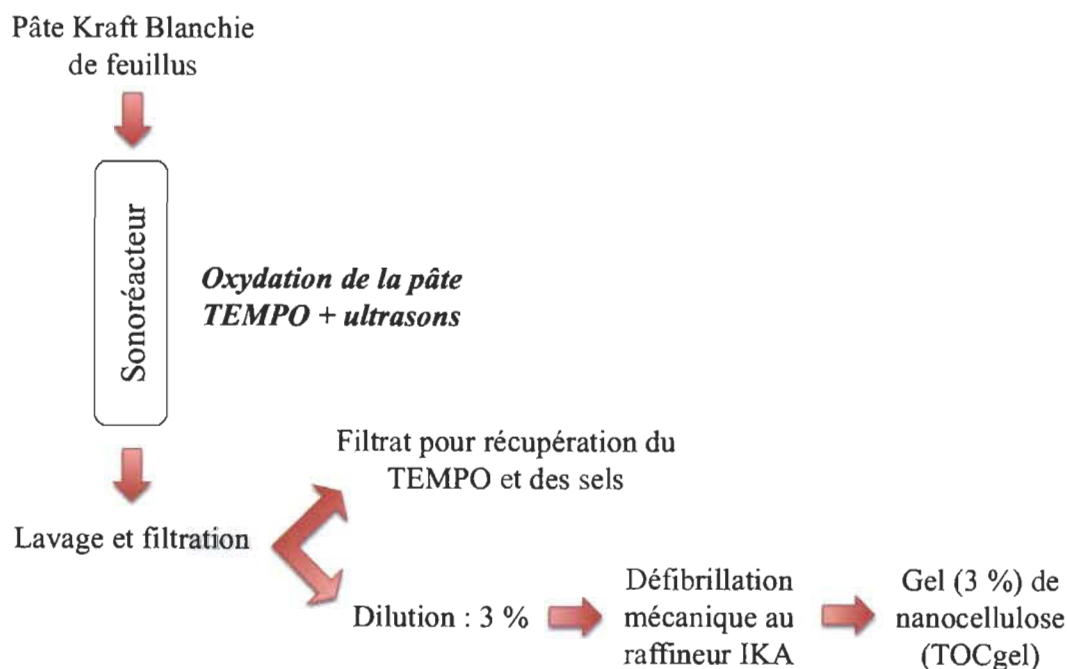


Figure 4.1 : Schéma du procédé de fabrication du gel de nanocellulose.

Tout d'abord, comme le montre la Figure 4.1, de la pâte kraft blanchie de bois feuillus – 65 % d'érable, 25 % de bouleau et 10 % de peuplier – est oxydée par un système TEMPO – NaBr – NaOCl et des ultrasons à travers un sonoréacteur. Ce dernier a été développé par notre groupe de recherche et nous détaillerons la réaction qui s'y déroule dans une section prochaine. Ensuite, la solution obtenue est lavée et filtrée. Le filtrat sera récupéré et traité en vue de la récupération du TEMPO utilisé lors de la réaction et des sels formés. Le gâteau, lui, sera dilué à 3 % en solution aqueuse. Cette solution contenant les fibres de pâte oxydée est, par la suite, traitée mécaniquement par défibrillation à l'aide d'un raffineur IKA (jeux de lames permettant le raffinage) et le gel de cellulose oxydée au TEMPO (TOCgel) est obtenu.

L'utilisation du système TEMPO permet de contrôler un paramètre important sur les fibres pour la fabrication de composite : le taux de groupements carboxylates (COO^-). Ces groupements COO^- facilitent l'individualisation des microfibrilles puisque les charges négatives amènent une répulsion électrostatique (Figure 4.1).

4.1.1 Oxydation de la pâte kraft

En 2012, le Professeur Claude Daneault et son groupe de recherche ont démontré que la réaction d'oxydation avec le système TEMPO – NaOCl – NaBr sous ultrasons, dans un sonoréacteur de 40 L, était très efficace [142,143]. Les conditions établies par le groupe de recherche ont été utilisées pour la fabrication de TOCgel et de nanocellulose nécessaires à notre projet. Le mode opératoire a été le suivant.

Dans un premier temps, nous avons mélangé 9,2 g d'acétamido-TEMPO, 3,1 mmol.g⁻¹ de NaOCl et 25 g de NaBr à une suspension fibreuse à 1 %, correspondant à 400 g de pâte sèche dans 40 L d'eau déminéralisée. La solution de NaOCl à 6 % est introduite à l'aide d'une pompe péristaltique durant les 30 premières minutes. Le pH de la réaction est alors fixé à 10,5 et la température au sein du réacteur est maintenue à 25 °C durant 90 minutes. La fréquence acoustique utilisée dans le sonoréacteur pilote est de 170 kHz et la puissance de 125 W. Dans ces conditions, il est produit 400 g de fibres oxydées. Par la suite, la réaction est arrêtée par l'ajout de peroxyde d'hydrogène à 1 %. La pâte est filtrée, lavée 3 fois à l'eau déminéralisée puis conservée à 4 °C pour le dosage des

groupements carboxylates et pour la détermination de la siccité (pourcentage massique de matière sèche).

4.1.2 Traitement mécanique de la pâte oxydée

Le traitement mécanique de la pâte oxydée est l'étape la plus importante du processus puisqu'elle nous permet d'obtenir le gel de nanocellulose que nous utiliserons dans le projet. Ce gel est formé par simple cisaillement avec un raffineur MK 2000/4TM (système de défibrillation) de la compagnie IKA WorksTM, Inc. (USA) (Figures 4.2 et 4.3).

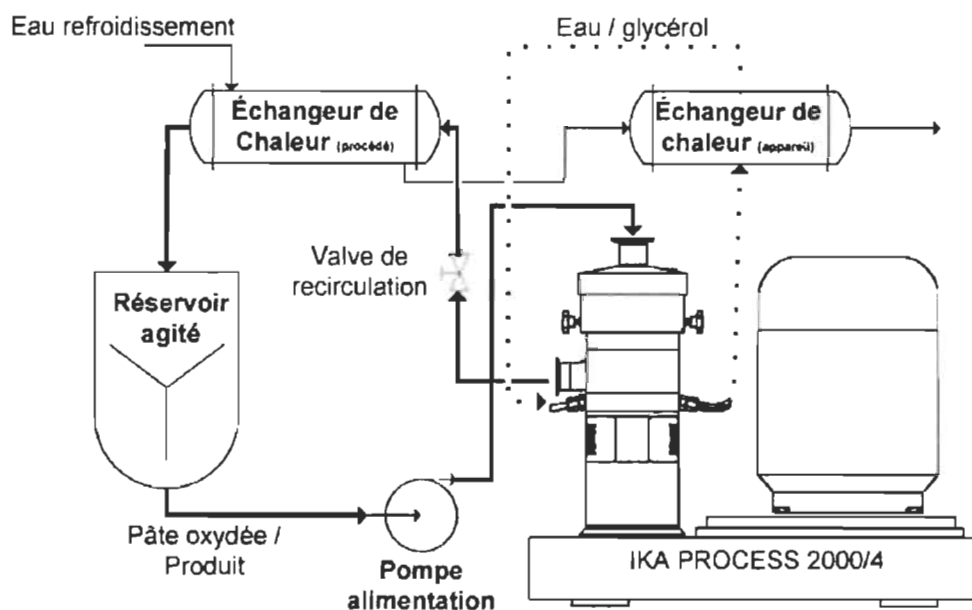


Figure 4.2 : Schéma fonctionnel du procédé de séparation des fibres oxydées par le raffineur MK2000/4TM de la compagnie IKA WorksTM, Inc. (USA).

La formation du gel est influencée par la teneur en groupements carboxylates. À partir de 1100 mmol.kg⁻¹, il est possible de produire un gel entre 2 et 3 %. Ce processus est limité car, après une heure de défibrillation, le gel devient trop visqueux et celui-ci ne circule plus dans le réfrigérant.



Figure 4.3 : Procédé de séparation des fibres oxydées par l'appareil IKA™.

La pâte oxydée à défibriller est placée dans un réservoir en plexiglass auquel sont reliés une pompe, le défibrillateur IKA™ et un réfrigérant à bulles. Le système de refroidissement est indispensable puisque, lors de la défibrillation de la pâte, l'énergie mécanique des plaques de l'IKA™ est essentiellement sous forme thermique. Ce système permet d'éviter l'altération de la pâte car nous sommes en circuit fermé. La défibrillation s'effectue pendant 1 heure. Durant cette période, nous observons la pâte kraft oxydée se transformer en gel de nanocellulose. Une fois le TOCgel obtenu, nous l'avons utilisé tel quel ou nous avons continué à le traiter mécaniquement pour obtenir une solution de nanocellulose. La section suivante explique le protocole suivi.

4.1.3 Fabrication de la nanocellulose pure

Pour obtenir de la nanocellulose pure, nous reprenons le TOCgel obtenu précédemment. Ce dernier est dilué à 50 % et est passé une nouvelle fois dans l'IKA™ durant 1 heure. Lors de ce passage, la transformation n'est pas la même que précédemment. En effet, nous partons avec une solution très liquide qui va devenir plus visqueuse mais qui reste toujours sous forme liquide. Cette nouvelle solution de TOCgel va alors être centrifugée pendant 15 minutes à 13 000 rpm. Le surnageant constitué principalement de nanocellulose est récupéré (Figure 4.4) et le culot est éliminé.

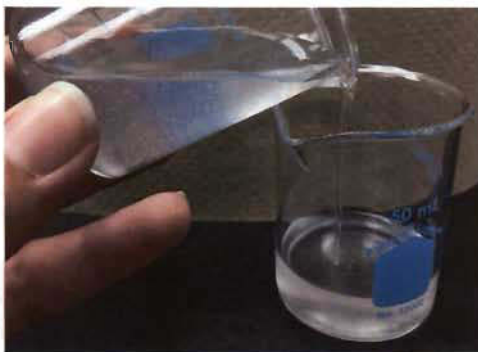


Figure 4.4 : Nanocellulose pure.

4.1.4 Dosage des carboxylates

Un dosage par conductimétrie est effectué selon la méthode de Katz et *al.* [144] pour déterminer la quantité de groupements carboxylates. Une quantité de pâte oxydée est mise en suspension dans 250 mL de HCl à 0,1 M pendant 45 minutes. Par la suite, la pâte est filtrée puis lavée dans 500 mL d'eau déminéralisée. Ensuite, cette dernière est mise à nouveau en suspension, cette fois dans 450 mL de chlorure de sodium en solution à 0,001 M. Il est ajouté 5 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 M pour le dosage. Cette étape est effectuée en duplicata pour la reproductibilité des résultats. Un troisième essai est fait si le dosage des deux premiers diffèrent grandement.



Figure 4.5 : Conductimètre de Thermo Orion™, modèle 150, avec une pompe auto doseuse automatique de Birkmann™, modèle Metrohm™, couplés à un ordinateur.

Ce dosage est réalisé avec une pompe auto doseuse automatique de Birkmann™, modèle Metrohm™, et un conductimètre de Thermo Orion™, modèle 150, couplés à un ordinateur selon un programme maison (Figure 4.5).

Sur la courbe de dosage obtenue (Figure 4.6), nous pouvons observer trois parties distinctes :

- De 0 à 7,5 mL de NaOH versé (première zone) ;
- De 7,5 mL à 36 mL de NaOH versé (deuxième zone) ;
- De 36 à 40 mL de NaOH versé (troisième zone).

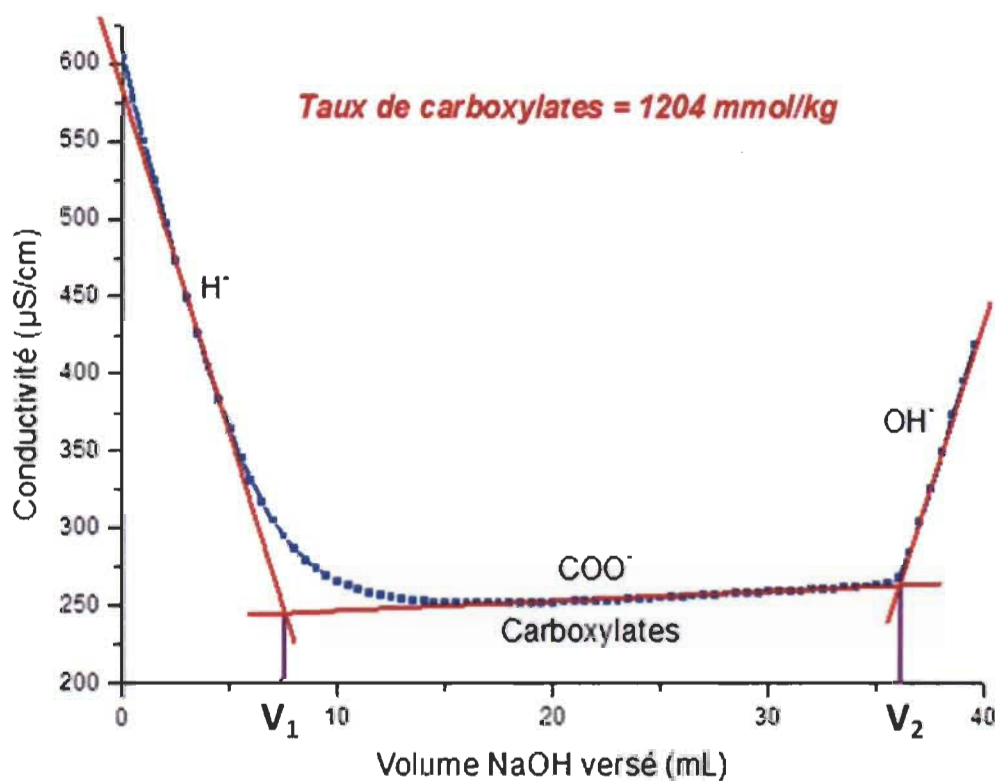


Figure 4.6 : Courbe de dosage par conductimétrie de la pâte kraft pour la détermination du degré d'oxydation.

La première partie correspond à la neutralisation de l'acide chlorhydrique en excès. Lors de l'ajout de la soude, les ions H^+ , qui possèdent une conductivité molaire ionique très élevée ($\lambda_{\text{H}^+} = 35 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$), sont neutralisés. Ce résultat explique la diminution de la

conductivité de la solution. Par la suite, un plateau est observé qui correspond à la deuxième partie avec deux points d'intersection (volumes équivalents 1 et 2). Celle-ci est typique du dosage des carboxylates. La conductivité reste constante car la conductivité ionique molaire des ions Na^+ ($\lambda_{\text{Na}^+} = 5 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$) est proche de celle des ions COO^- ($\lambda_{\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$). Le phénomène se produisant est la neutralisation des COOH se trouvant à la surface des fibres de cellulose. Après ce plateau, la courbe augmente abruptement, c'est la troisième zone. Cette zone correspond à l'excès de NaOH . En effet, les ions OH^- ($\lambda_{\text{OH}^-} = 19 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$) sont présents en excès dans la solution ce qui implique une augmentation de la conductivité.

Le taux de carboxylate est ensuite déterminé par l'Équation 4.1 :

$$X = \frac{[\text{NaOH}] \times (V_2 - V_1)}{m_{\text{pâte}}} \quad \text{Équation 4.1}$$

X = taux de carboxylate (mmol/kg)

$[\text{NaOH}]$ = concentration de la solution de soude (mmol/L)

V_1 = volume équivalent 1 correspondant au 1^{er} point d'intersection (L)

V_2 = volume équivalent 2 correspondant au 2^{ème} point d'intersection (L)

$m_{\text{pâte}}$ = masse de pâte dosée sèche (kg).

Cette méthode possède plusieurs avantages. En effet, c'est une analyse rapide, non destructive et reproductible. Son inconvénient majeur est qu'elle nécessite une quantité suffisante de produit autour de 50 g [145].

4.1.5 Détermination de la siccité

Le calcul du taux de siccité est important pour les expériences puisqu'il permet de connaître la quantité d'eau présente dans le gel. Par définition, le taux de siccité est la quantité de matière sèche. Pour la déterminer, nous pesons un échantillon de gel humide puis celui-ci est placé une nuit dans une étuve à 105 °C afin d'éliminer toute trace d'eau. La pâte est pesée à la sortie de l'étuve et la siccité est déterminée selon l'Équation 4.2 :

$$Siccité = 100 - \frac{m_{gel\ sec}}{m_{gel\ humide}} \times 100 \quad \text{Équation 4.2}$$

Après obtention de cette donnée, nous sommes dans la capacité de faire les expériences puisque nous connaissons la quantité d'eau présente et nous pouvons effectuer les dilutions adéquates.

4.2 Fabrication des intercalaires

Pour la fabrication des intercalaires, trois méthodes ont été développées : par mélange, par couchage et par assemblage. Il est à noter que tous les composites sont composés de co-PVB et de TOCgel dans un ratio 1:1, ratio déterminé lors de l'optimisation de la première technique après essais d'une gamme de ratio co-PVB:TOCgel allant de 1:9 à 9:1. En outre, ce ratio a par la suite été appliqué aux méthodes par couchage et par assemblage pour être capable de comparer les trois techniques.

4.2.1 Par mélange

La méthode par mélange (1^{ère} méthode) est une séquence de deux dispersions suivies d'une filtration (Figure 4.8a). Tout d'abord, le co-PVB en poudre est ajouté à 400 mL d'éthanol à 95 % et dispersé à l'aide d'un superdisperseur Silverson L4RT-A™ durant 1 minute à 10 000 rpm. Ensuite, le TOCgel est ajouté directement à la solution qui est à nouveau mélangée durant 1 minute à 10 000 rpm.

Le super disperseur est un appareil permettant les émulsions. Le principe est le suivant (Figure 4.7). (a) Le liquide et le solide sont fortement aspirés du fond du bécber vers la tête de travail grâce à la haute vitesse de rotation des lames du rotor. (b) Ensuite, les produits sont poussés par la force centrifuge vers la périphérie de la tête de travail où ils sont soumis à une action de broyage dans l'entrefer présent entre les extrémités des lames du rotor et la paroi intérieure du stator. (c) Par la suite, les produits sont soumis à un cisaillement hydraulique intense lors du passage forcé dans les perforations puis ils sont expulsés à haute vitesse dans le stator. Ce dernier phénomène provoque leur circulation dans le corps principal du mélange. (d) Enfin, les produits expulsés de la tête sont projetés radialement vers les parois du bécber. Dans le même temps, le produit est

renouvelé dans la tête assurant le cycle de mélange. L'effet de l'expulsion radiale (horizontale) et de l'aspiration dans la tête produit un courant de circulation qui minimise l'aération provoquée par la turbulence à la surface du liquide [146].

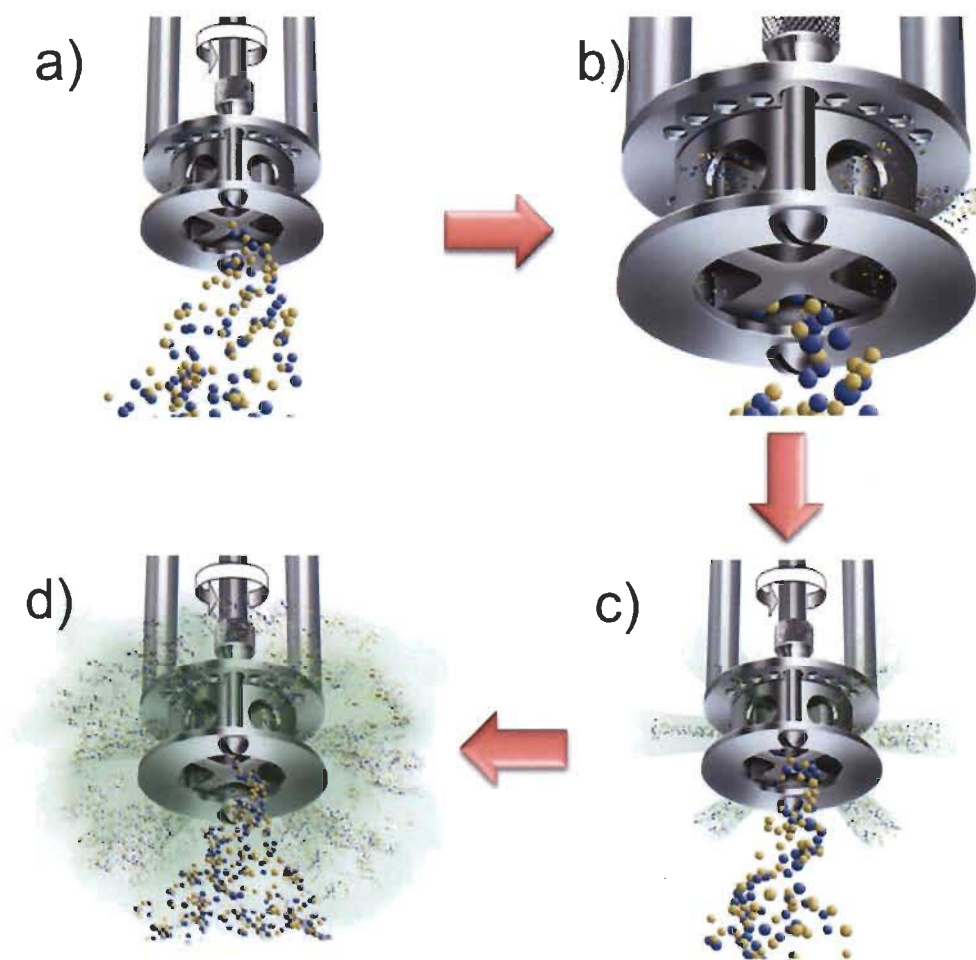


Figure 4.7 : Principe de fonctionnement du super disperser Silverson L4RT™ [146].

Une fois le mélange homogène, la solution est filtrée sur papier (Ahlstrom™, grade 202) et séchée à air forcé pendant 4 heures.

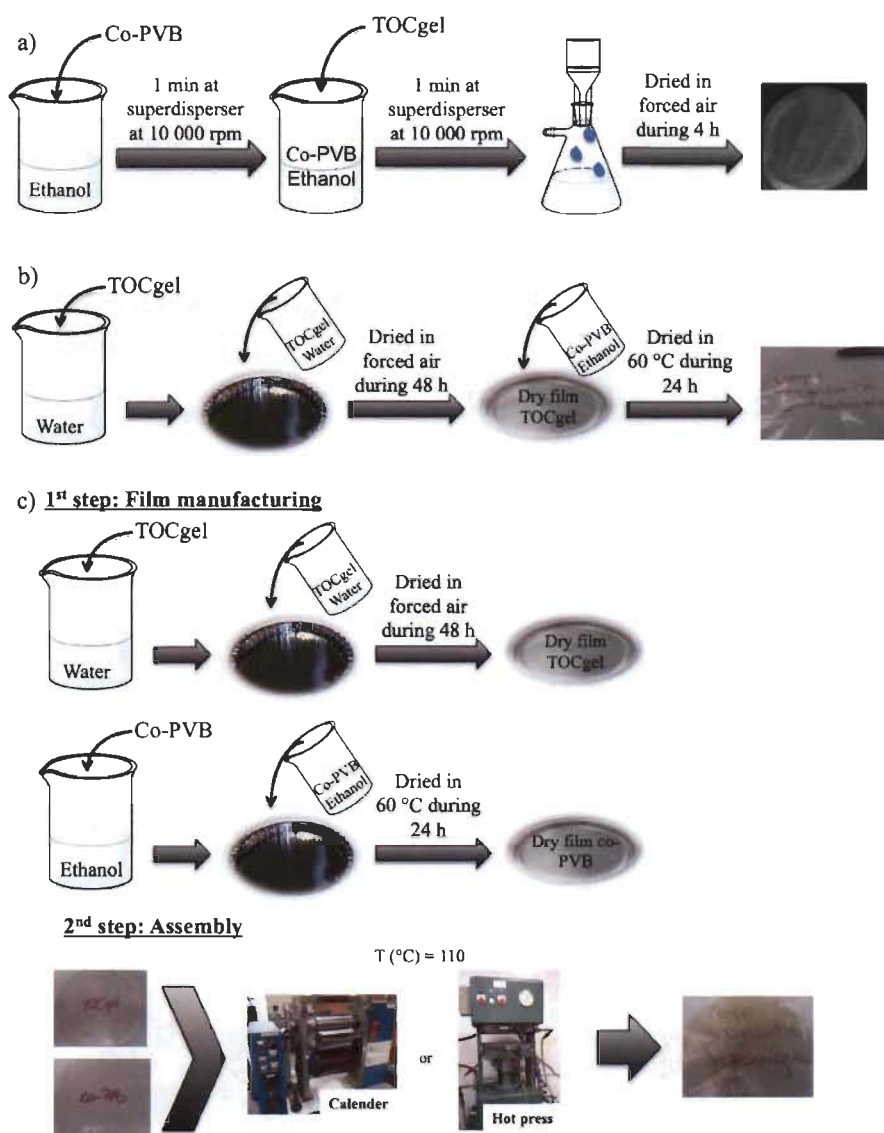


Figure 4.8 : Méthodes de fabrication des films TOCgel/co-PVB selon a) la 1^{ère} méthode, b) la 2^{ème} méthode et c) la 3^{ème} méthode [147].

4.2.2 Par couchage

La deuxième méthode est basée sur le principe du couchage (Figure 4.8b). Dans un premier temps, le TOCgel est dispersé dans 50 mL d'eau à l'aide d'un agitateur magnétique. Une fois la solution homogène, elle est versée dans une coupelle en aluminium et séchée à air forcé pendant 48 heures. Par la suite, une fois le film de TOCgel sec, la poudre de co-PVB est ajoutée à 50 mL d'éthanol à 95 % et dispersée. La

solution est versée dans la coupelle d'aluminium contenant le film de TOCgel sec. Le tout est séché dans un four à 60 °C durant 24 heures.

4.2.3 Par assemblage

La méthode par assemblage (3^{ème} méthode) s'effectue en deux étapes : la production de films individuels et l'assemblage des films (Figure 4.8c).

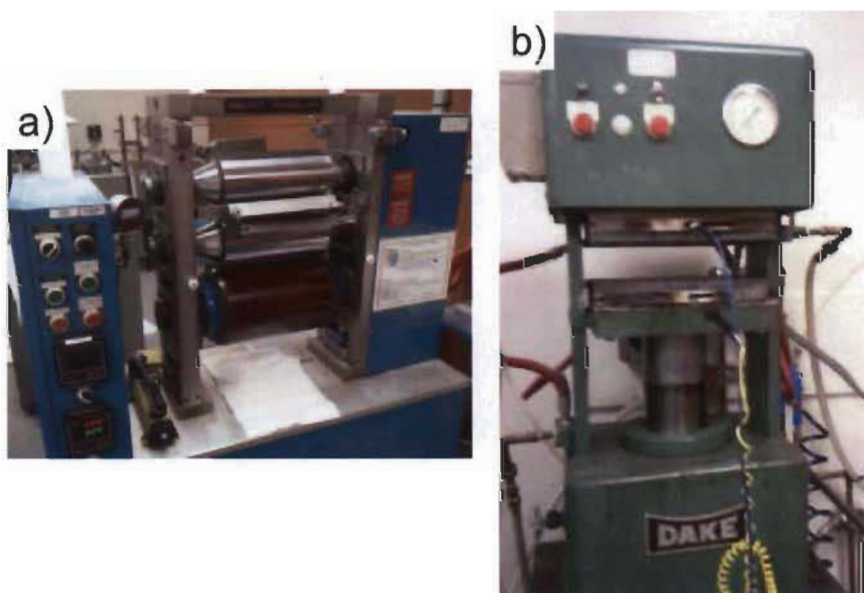


Figure 4.9 : Calandre Beloit Wheeler™ Modèle 700 (a) et presse à chaud Duke™ (b) utilisés lors de l'assemblage des films TOCgel et co-PVB.

La première étape est la fabrication de films de TOCgel et de films de co-PVB séparément. Une solution de TOCgel dans l'eau est versée dans une coupelle d'aluminium et séchée à air forcé durant 24 heures tandis que pour le co-PVB, la solution co-PVB/éthanol est versée dans une coupelle d'aluminium et séchée au four à 60 °C durant 24 heures. Après préparation des films, l'assemblage de ces derniers peut commencer. Les assemblages ont été effectués à l'aide d'une calandre Beloit Wheeler™ (Figure 4.9a) ou d'une presse à chaud Duke™ (Figure 4.9b) à 110 °C pendant 15 minutes. Pour effectuer des comparaisons valides, il a été nécessaire de former des sandwichs TOCgel/co-PVB/TOCgel, le co-PVB fondant au contact direct de la calandre.

4.3 Fabrication des vitrages

4.3.1 Avec intercalaire de cellulose

La fabrication des vitrages a été un procédé mis en place après plusieurs protocoles expérimentaux testés. Toutefois, le procédé optimal est le suivant. Les intercalaires sont attachés aux deux vitres par un pressage à chaud à 110 °C durant 30 minutes sous 2 bars. Le pressage des vitres est effectué dans un sac de nylon 6.6 sous vide important.

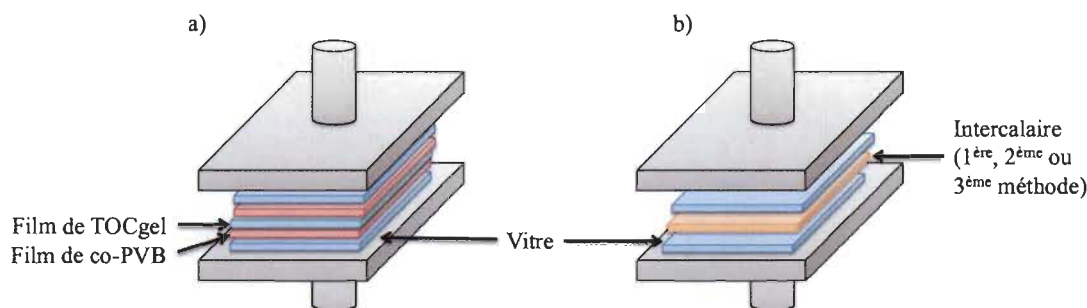


Figure 4.10 : Procédé de fabrication pour le laminage des verres avec a) un sandwich de films de co-PVB et de nanocellulose et b) un intercalaire pré-assemblé.

Il est à noter que les intercalaires utilisés ont été soit des films de TOCgel ou nanocellulose et de co-PVB libres assemblés entre les vitres lors du pressage (Figure 4.10a) soit ceux fabriqués selon la 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} méthodes (Figure 4.10b).

4.3.2 Avec intercalaire de cellulose et PVA

Outre les intercalaires de TOCgel pur ou de nanocellulose pure, un autre type d'intercalaire a été testé lors du pressage à chaud par assemblage. Cet intercalaire a été constitué d'un mélange de cellulose et de PVA. En effet, nous avons supposé que le PVA, renfort de la cellulose, permettrait d'obtenir un assemblage avec de meilleures propriétés mécaniques. La solution de PVA a été faite en dissolvant 20 g de PVA dans 1 L d'eau à 60 °C pendant 1 heure. Ensuite, nous avons fabriqué deux types d'intercalaires à base de nanocellulose et PVA avec un ratio 2:1 et un ratio 1:1 appelé respectivement NanoPVA₅₀ et NanoPVA₁₀₀. Enfin, un dernier intercalaire avec PVA a

été fabriqué mais la nanocellulose a été remplacée par du TOCgel. Un ratio 1:1 a été utilisé pour ce dernier mélange et le composite a été nommé TOCgelPVA.

4.3.3 Spécificité aux essais balistiques

Pour les tests balistiques, il a été nécessaire d'ajouter une couche de polycarbonate (PC) de chaque côté du vitrage. En effet, le PC permet aux morceaux de verre de rester en place si le vitrage n'est pas satisfaisant lors des tests, assurant une sécurité supplémentaire. Si les projectiles ne sont pas stoppés par le vitrage, ces derniers ressortent du côté de la caméra haute vitesse, cet ajout était obligatoire. Ce paramètre pouvant affecter nos résultats, ce PC a été ajouté des deux côtés de tous les vitrages. Les films de PC posés avaient une épaisseur de 0,5 mm.

4.4 Techniques d'analyses

Les techniques d'analyses utilisées lors de ce projet ont été différentes selon le type de produit à étudier. En effet, pour les intercalaires plusieurs analyses ont été possibles tandis que pour les vitrages la caractérisation a été plus complexe et peu de tests ont pu être faits.

4.4.1 Analyses pour la caractérisation des intercalaires

Pour la caractérisation des intercalaires, nous avons d'abord fait une analyse chimique de ces derniers à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et d'analyses thermogravimétriques (TGA). Enfin, nous avons observé les intercalaires du point de vue de leur résistance mécanique et de leur transmission de lumière.

4.4.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La confirmation ou l'infirmerie de l'intégration du co-PVB dans la matrice de TOCgel s'est faite à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres ont été obtenus à température ambiante sur un spectromètre Nicolet IS10™ (ThermoScientific™) équipé d'un cristal diamant/ZnSe (Figure 4.11).



Figure 4.11 : Spectromètre Nicolet IS10™ de ThermoScientific™ équipé d'un cristal diamant/ZnSe [148].

Pour l'analyse des échantillons, la préparation est simple puisqu'ils sont utilisés dans l'état de fabrication. Le principe est la mise en contact du cristal avec l'échantillon. Un faisceau infrarouge (IR) est propagé dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal à l'exception de l'onde évanescente qui émerge du cristal. Cette onde est absorbée par l'échantillon et est responsable du spectre IR. C'est une analyse de surface puisque la pénétration est entre 1 et 2 μm . Dans notre cas, tous les spectres ont été acquis avec 16 scans entre 600 et 4000 cm^{-1} à une résolution de 4 cm^{-1} .

4.4.1.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons – matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.



Figure 4.12 : Microscope électronique à balayage JEOL-JSM 5500™.

L'appareil utilisé au laboratoire de recherche est le MEB JEOL-JSM 5500™ (Figure 4.12). La résolution maximale est de 3 nm à 25 kV. La tension d'accélération pour nos échantillons était de 15,0 kV. Nous avons utilisé une unité de couchage PS-2 pour déposer la couche d'or sur les échantillons. L'appareil nous permet un grossissement pouvant varier d'un facteur 12 à un facteur 300 000.

4.4.1.3 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Cette analyse permet d'étudier les variations de masse d'un échantillon en fonction du programme de température qui lui est appliqué. Le produit est placé dans une nacelle sur une balance de précision. Par la suite, cette dernière est insérée dans un four qui soumet l'échantillon au programme de température tout en mesurant la variation de masse. Les expériences sont faites sous atmosphère inerte puis oxydante.



Figure 4.13 : Appareil Diamond Pyris™ TGA/DTA de Perkin-Elmer™.

Nous avons utilisé un appareil Diamond Pyris™ TGA/DTA de Perkin-Elmer™ (Figure 4.13). Premièrement, l'échantillon subit une température de 105 °C pendant 15 minutes pour enlever toutes traces d'eau. Deuxièmement, la température varie entre 105 et 575 °C avec une augmentation de 5 °C/min sous atmosphère inerte (azote). Troisièmement, l'échantillon est chauffé de 575 à 700 °C avec une augmentation de 10 °C/min sous air pour terminer la combustion et déterminer la dégradation totale.

4.4.1.4 Test à l'éclatement

Le test à l'éclatement permet de déterminer la résistance à l'éclatement des matériaux composites. L'appareil utilisé est un éclatomètre Mullen série 400 tester™.

Le principe est d'exercer une pression croissante régulée par l'intermédiaire d'une membrane en élastomère sur notre échantillon composite maintenu entre deux disques en acier inoxydable. La pression nécessaire à la rupture de notre matériau sera donnée en kPa par l'automate. Plus la valeur de la pression sera importante plus les résultats seront intéressants pour notre étude. En effet, une valeur de pression importante démontre un comportement élastique du matériau composite. Cette élasticité est intéressante dans

notre projet puisque, comme nous l'avons vu précédemment, cette caractéristique signifie une bonne absorption des chocs mécaniques.

4.4.1.5 Test de traction

La mesure de la résistance à la rupture se fait par des tests à la traction qui correspondent à une détermination physique du degré de résistance à la rupture d'un matériau quelconque. Cet essai permet de caractériser les matériaux indépendamment de la forme de l'objet sollicité ou de la performance d'un assemblage mécanique.



Figure 4.14 : Essai de traction sur un Instron™ 4201 et son logiciel Blue Hill™.

Cette méthode consiste à placer le film composite entre deux mors de l'appareil de traction Instron™ 4201, que nous pouvons visualiser sur la Figure 4.14, qui tire jusqu'à la rupture du matériau. L'allongement et la force appliquée sont enregistrés et convertis en déformation et contrainte. Cet essai donne plusieurs valeurs importantes dont le module de Young E , aussi nommé module d'élasticité longitudinal, la limite élastique, la limite à la rupture et l'allongement à la rupture. Les tests ont été faits dix fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

4.4.1.6 Transmission de lumière

La transmission de lumière a été étudiée à l'aide du Tint Meter Inspector™ Model 200 (Figure 4.15). Cet appareil est utilisé par les forces de police canadiennes pour vérifier la

conformité de la teinte des vitres sur les véhicules. La loi au Canada sur la limite légale de teinte des vitres varie selon les provinces. Au Québec, un minimum de 70 % de transmission de lumière a été établi par la Société de l'Assurance Automobile du Québec (SAAQ) [149,150]. Nous avons utilisé ce pallier comme minimum à atteindre lors de nos expériences.



Figure 4.15 : Tint Meter Inspector Model 200™.

Cet appareil est composé d'un récepteur et d'un transmetteur alignés par un aimant. La calibration est faite automatiquement et une vérification est effectuée à l'aide de deux standards possédant une transmission de lumière de 28 % et 78 %. Le composite, ou la vitre, est placé entre le récepteur et le transmetteur puis la mesure est affichée sur le lecteur instantanément. Cet outil n'est pas affecté par la lumière environnante [151]. Pour chaque échantillon, cinq mesures sont prises et la moyenne est rapportée pour les résultats.

4.4.2 Analyses pour la caractérisation des vitrages

L'étude du comportement des vitrages de sécurité se base principalement sur deux analyses permettant d'étudier la résistance de ces derniers. En premier lieu, une étude mécanique statique a été effectuée à l'aide de la résistance en flexion. En second lieu, des tests par puits de chute et des essais balistiques ont permis d'analyser le comportement des vitrages sous contrainte mécanique dynamique.

4.4.2.1 Résistance en flexion

La résistance en flexion est une méthode de caractérisation sous le modèle d'une poutre placée sur deux appuis et soumise à une charge. Pour connaître les dimensions et les conditions pour effectuer ces essais il faut suivre la norme ASTM D 790-03 spécifique aux laminés de verres [152]. Aucune valeur de poutre n'est spécifiée, toutefois, les éléments du montage pour l'analyse sont dimensionnés en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

Dans notre cas, le rayon du nez horizontalement doit correspondre à 4 fois l'épaisseur du spécimen au maximum et le rayon de chaque appui ainsi que du nez verticalement doivent être compris entre 3,2 mm et 1,6 fois l'épaisseur de l'échantillon (Figure 4.16) [153]. Il est à noter que notre échantillon a une dimension de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ pour une épaisseur de 12 mm.

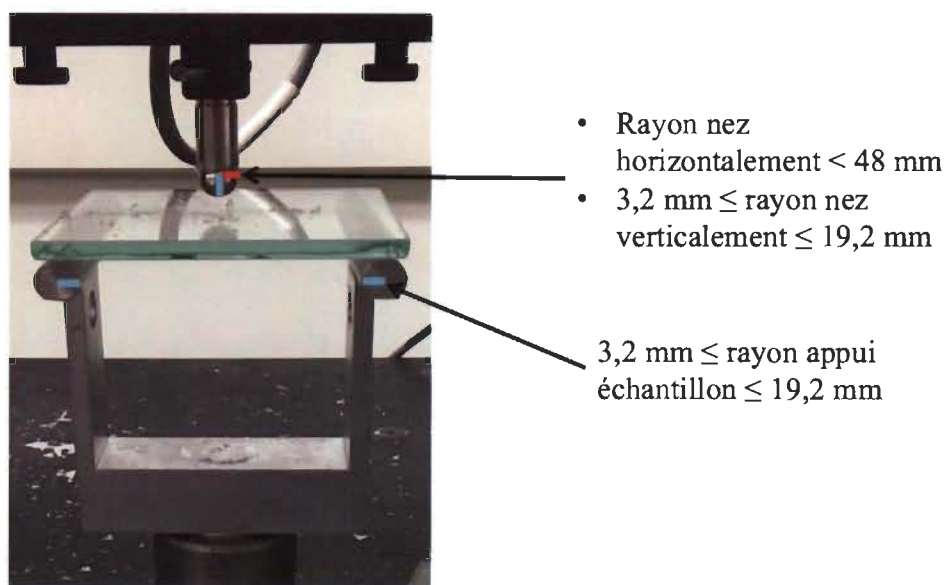


Figure 4.16 : Montage pour les tests de flexion en trois points établis selon la norme ASTM D 790-03.

Nos expériences ont été faites sur l'appareil Instron 4201[™] avec une cellule de force en compression de 5 kN. Ayant atteint la limite de l'appareil pour certains échantillons, il a été nécessaire de faire de nouveaux essais sur un autre appareillage. Nous avons alors

utilisé l'Instron modèle LM-U150™ équipé d'une cellule de force de 25 kN. La méthode d'analyse des échantillons a été identique avec les deux appareils. Pour mesurer la force à la rupture, l'échantillon est placé sur deux appuis et le nez est centré sur le spécimen. Ensuite, une force de plus en plus forte est appliquée jusqu'à rupture de la vitre. La mesure est facilement lisible sur le logiciel BlueHill™.

4.4.2.2 Puits de chute

Les essais d'impact ont été faits par l'utilisation d'un puits de chute CEAST 9340™ (Figure 4.17). Cet appareil est capable de délivrer une énergie variant de 0,30 à 405 J. Avec les paramètres disponibles sur cet appareil (masse et vitesse), l'énergie maximale délivrée par ce dernier pour briser les vitrages a été de 226 J. Cette valeur est due aux limites du matériel à disposition sur l'appareil. En effet, pour obtenir l'énergie maximale déployée par l'appareil, nous avons accès à une masse maximale de 21 kg et une vitesse maximale de l'appareil est de $4,64 \text{ m.s}^{-1}$. Les échantillons utilisés pour ces essais mesuraient $30 \times 30 \text{ cm}^2$ pour une épaisseur de 12 mm.

Le principe de fonctionnement est le suivant. Le pénétrateur est élevé au maximum à l'aide d'un système de positionnement de la traverse motorisée. L'échantillon est placé sur un support circulaire dans un carter de protection verrouillé. La mesure est alors lancée et le pénétrateur est lâché à une vitesse de $4,64 \text{ m.s}^{-1}$. L'échantillon est transpercé par ce dernier et la mesure est reportée sur le logiciel CEAST™ [154]. Aucune préparation d'échantillon n'est nécessaire pour ce type de test.



Figure 4.17 : Puits de chute CEAST 9340™ et son logiciel de traitement CEAST™.

4.4.2.3 Essais balistiques

En ce qui concerne les essais balistiques, seulement trois vitrages par mode opératoire ont pu être fabriqués dans notre laboratoire de recherche, le matériel ne permettant pas une production importante dans un temps adéquat. En effet, la fabrication de 9 vitres a pris environ 1 mois et demi en allant de la fabrication des intercalaires (préparation et séchage à l'air) jusqu'à la pose du PC en passant par le pressage à chaud des vitrages.

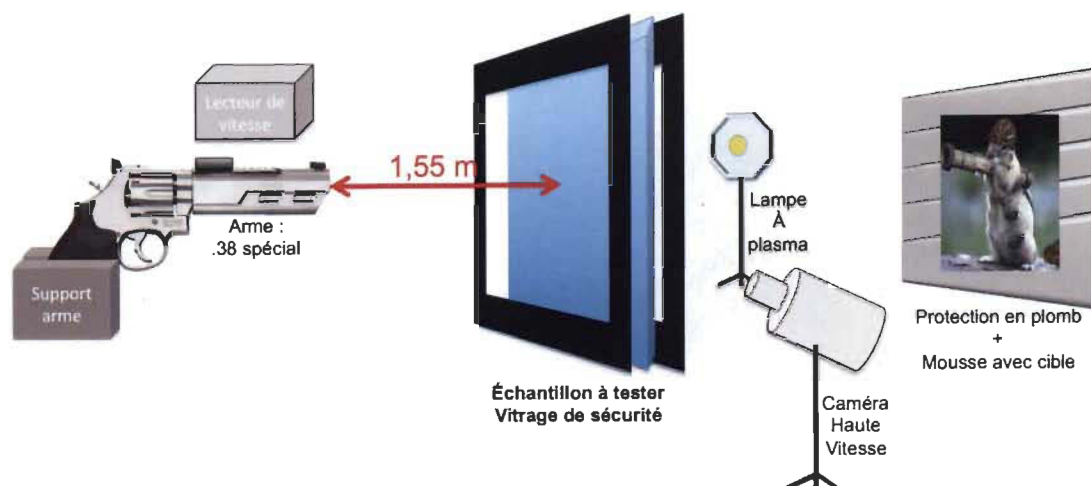


Figure 4.18 : Schéma du montage mis en place pour les essais balistiques.

Pour mettre en place notre méthodologie, nous avons recherché une arme et des munitions permettant d'avoir une première énergie à la bouche du canon proche de 226 J. Nous avons donc supposé que les vitres résisteraient à des tirs de projectile avec une telle énergie. Dans cette optique, un .38 spécial a été choisi et placé sur un banc d'essai à une distance de 1,55 mètres du vitrage comme nous pouvons l'observer sur les Figures 4.18 et 4.20a, distance la plus courante pour des tirs lors d'attaques. Le .38 spécial a été choisi car il permet d'avoir une vitesse minimale à la bouche du canon de 210 m/s environ avec un projectile de 10,5 g ce qui correspond à une énergie autour de 230 J, énergie cinétique proche de celle du puits de chute. Une lampe à plasma a été positionnée derrière le vitrage ainsi qu'une caméra haute vitesse amenant à la visualisation de l'impact (Figure 4.20d). Une fois l'échantillon positionné, une munition Blazer BrassTM .38 spécial 125 FMJ, *Full Metal Jacket*, (Image 4.19) est insérée dans le barillet du .38 spécial et le tir est effectué. La vitesse réelle est relevée après chaque tir (Figure 4.20b et c). Enfin, la vidéo de chaque test a été récupérée via un ordinateur et cette dernière a été traitée avec le logiciel *Phantom Camera Control*TM (PCC) pour en extraire les images pertinentes.



Figure 4.19 : Munition Blazer Brass™ .38 spécial 125 FMJ utilisée pour les essais balistiques.

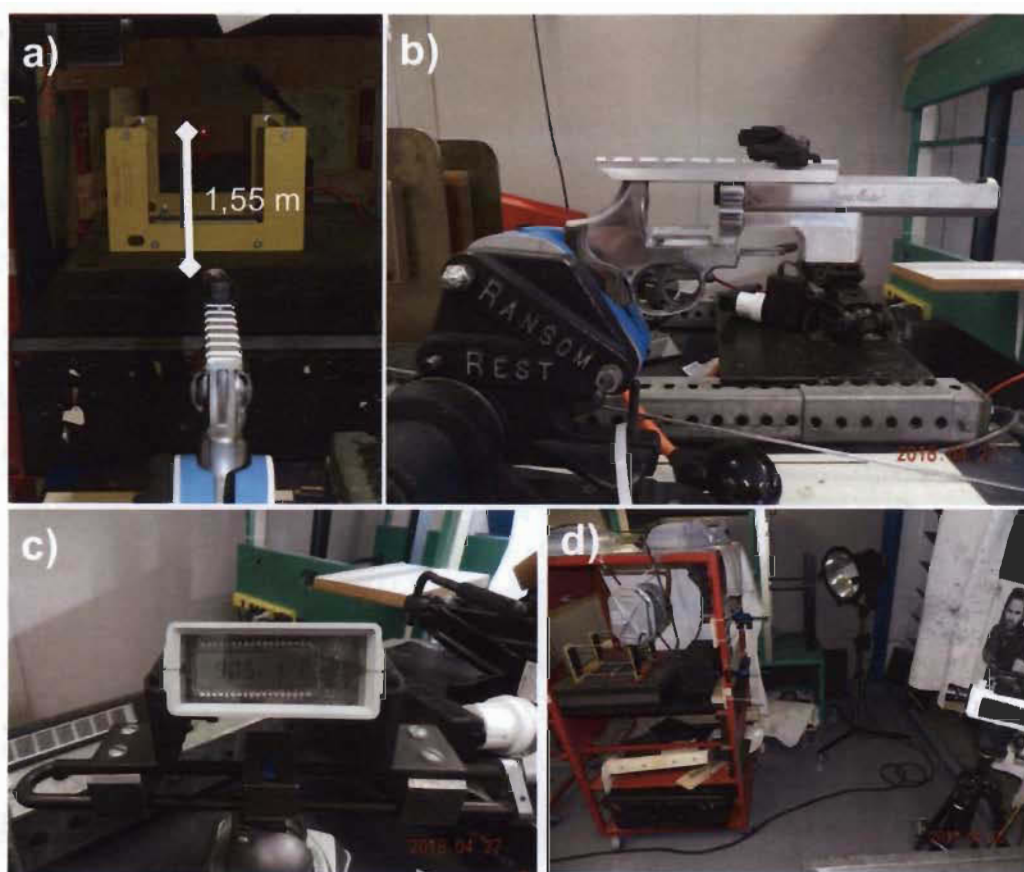


Figure 4.20 : Images du montage réel avec a) le montage vue de derrière l'arme, b) le .38 spécial vue de profil, c) le lecteur de vitesse et d) la caméra haute vitesse, la lampe à plasma et le support des échantillons.

Chapitre 5 - Fabrication des intercalaires

Dans ce chapitre, nous allons voir comment les intercalaires ont été fabriqués. Nous discuterons dans un premier temps de l'optimisation des protocoles. Nous verrons que la 1^{ère} méthode de fabrication a été la plus complexe à étudier. Par la suite, nous étudierons les diverses analyses que nous avons effectuées sur le co-PVB, le TOCgel, les composites et les conclusions intéressantes que nous avons obtenues pour avancer dans notre projet.

5.1 Fabrication des intercalaires

5.1.1 Première technique de fabrication

5.1.1.1 Influence du type de mélangeur

Comme nous l'avons vu dans la section 4.2, trois protocoles expérimentaux ont été développés. Nous rappellerons donc que la première méthode de fabrication était par mélange (section 4.2.1), la seconde par couchage (section 4.2.2) et la dernière par assemblage (section 4.2.3).

En ce qui concerne la première méthode, celle-ci a été étudiée plus longtemps que les deuxième et troisième. En effet, de nombreuses variables devaient être observées lors de l'optimisation de la première méthode contrairement aux deux autres. Il a été nécessaire d'explorer divers ratios de mélange de solvants ainsi que différents ratios de polymères, le temps de réaction, la température mais aussi le type de mélangeur utilisé. Dès les premiers échantillons fabriqués avec un ratio TOCgel:co-PVB 1:1, un mélange éthanol:eau 1:1 sous agitation avec un barreau magnétique à deux températures différentes (25 et 70 °C), nous avons pu observer que le co-PVB ne se dispersait pas correctement. En effet, celui-ci enrobait le barreau magnétique au lieu de se disperser. Il est devenu évident qu'une agitation plus agressive était essentielle pour mélanger le co-PVB à notre cellulose. Pour ce faire, nous avons essayé d'autres types de mélangeurs tels qu'un mélangeur domestique et un super disperseur. Parallèlement, nous avons fait varier les proportions du mélange éthanol:eau comme suit : 0:1, 1:9, 1:4, 3:7, 2:3, 1:1,

3:2, 7:3, 4:1, 9:1 et finalement 1:0. Il n'a pas été possible d'obtenir des intercalaires homogènes avec une quantité d'eau variant de 0 à 60 % car le co-PVB se dispersait très peu. En ce qui concerne l'échantillon avec 0 % d'eau, il n'a même pas été possible de fabriquer un film puisque le TOCgel ne se disperse pas dans l'éthanol et forme des agrégats. Trois ratios éthanol:eau ont réussi – 7:3, 4:1, 9:1 – et il a été effectué des essais mécaniques. L'obtention de ces ratios s'explique par le caractère hydrophobe du co-PVB qui ne permet pas d'avoir une bonne cohésion des deux matrices lorsqu'il y a une quantité d'eau supérieure à 60 %. Nous avons ensuite pu montrer que le ratio 9:1 était le meilleur. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que ce ratio permet une bonne dispersion du co-PVB avec une quantité d'eau suffisante pour disperser le TOCgel. De plus, cette quantité d'eau est assez faible pour que le co-PVB l'accepte. Une fois le ratio éthanol:eau établi, nous avons étudié le type de dispositif d'agitation au cours de la première étape puis de la seconde (Figure 4.8a). La Figure 5.2 présente les films fabriqués avec (a) un mélangeur domestique pour les deux étapes, (b) un mélangeur domestique pour la première étape et un super disperseur pour la seconde et enfin, (c) un super disperseur pour les deux étapes (Figure 5.1).

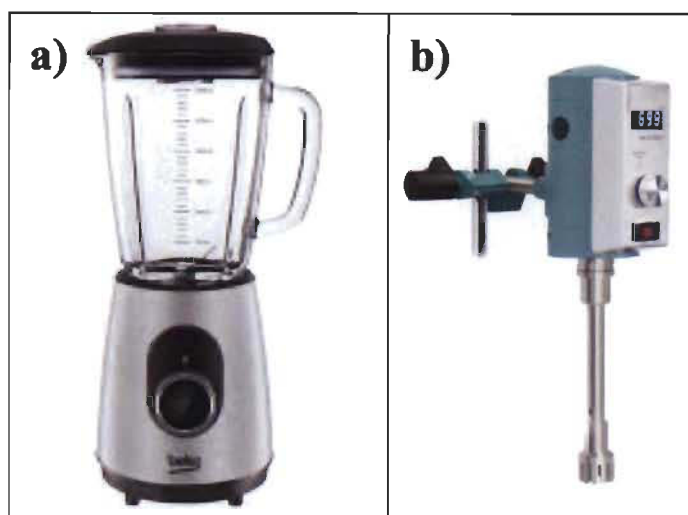


Figure 5.1 : a) Mélangeur domestique et b) superdisperseur.

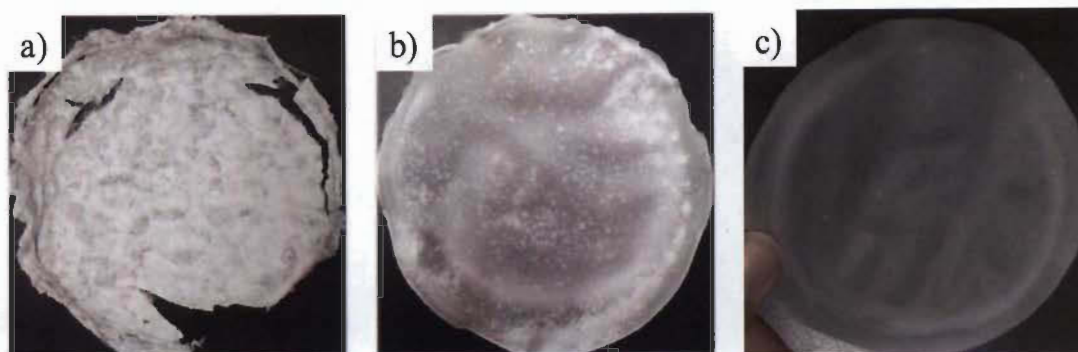


Figure 5.2 : Films de TOCgel/co-PVB avec a) un mélangeur domestique uniquement, b) un mélangeur domestique pour la première étape et un super disperser pour la seconde et c) un super disperser pour les deux étapes.

Visuellement, nous pouvons clairement remarquer que le film composite obtenu avec uniquement le super disperser est le plus homogène. Ces résultats ont été confirmés par des essais mécaniques. Ceci montre que ce mélange hétérogène a besoin d'une forte agitation pour bien se disperser et donc que nous sommes en présence d'une émulsion.

Nous pouvons alors conclure que les meilleures conditions pour la fabrication des composites pour la 1^{ère} méthode sont les ratios TOCgel:co-PVB 1:1 et éthanol:eau 9:1 dispersés à température ambiante avec un super disperser (10 000 rpm pendant 2 minutes).

5.1.1.2 Influence du solvant

Pour cette méthode de fabrication, nous avons aussi étudié deux types d'éthanol : anhydre et dénaturé. Plusieurs raisons nous ont amenés à effectuer cet essai.

Tout d'abord, le coût. En effet, l'éthanol anhydre utilisé jusqu'à présent est 6 fois plus cher que l'éthanol dénaturé (respectivement 6 \$/L et 1 \$/L). Si l'éthanol dénaturé avait donné des résultats satisfaisants, nous aurions pu diminuer le coût de production. De plus, l'éthanol dénaturé est composé de nombreux autres composants : 5 % de méthanol, 1 % d'acétate d'éthyle, 1 % d'hydrocarbonés et 1 % de méthylisobutylcétone. Ces divers composants auraient pu avoir un effet positif comme la création d'un lien entre les polymères lors du mélange du co-PVB et du TOCgel. Pour étudier le phénomène de

chacun des éthanols, nous avons fabriqué des films et analysé les échantillons par des essais de traction ($N = 10$ échantillons par test). Sur la Figure 5.3 nous pouvons remarquer qu'avec le film de TOCgel seul, le module de Young obtenu pour l'éthanol anhydre est légèrement plus faible que celui avec l'éthanol dénaturé. Ce résultat peut s'expliquer par une meilleure dispersion des fibres de cellulose dans l'éthanol dénaturé grâce à une plus grande quantité d'eau (proche de 5 %) contrairement à l'éthanol anhydre qui en contient au maximum 1 % [155,156]. Par contre, en ce qui concerne le composite TOCgel/co-PVB, l'utilisation d'éthanol anhydre a augmenté par 1,7 la résistance mécanique. Cette augmentation de la résistance peut s'expliquer par une meilleure dispersion du co-PVB dans l'éthanol anhydre puisque ce dernier est hydrophobe. Ces derniers résultats nous ont permis d'en conclure que l'éthanol anhydre était le meilleur solvant pour la fabrication de nos composites.

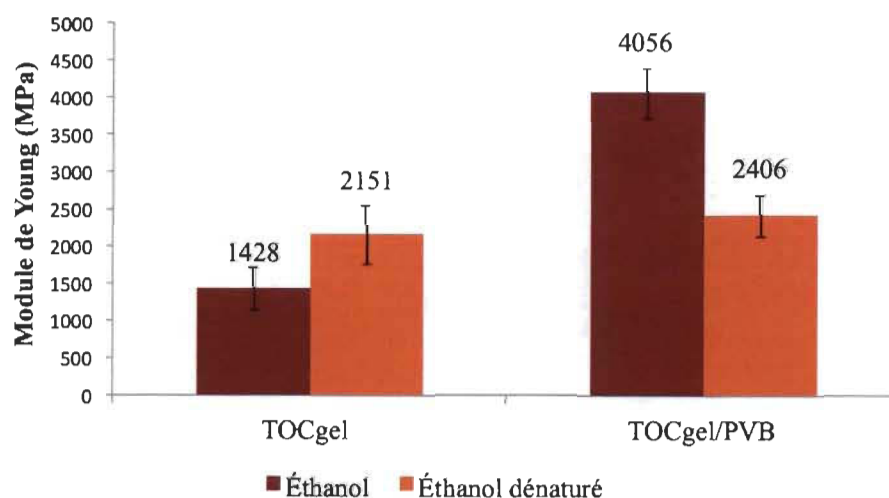


Figure 5.3 : Tests de traction du TOCgel et du composite avec éthanol anhydre et dénaturé.

5.1.1.3 Influence du calandrage

Le calandrage est le dernier paramètre ayant été étudié. Pour étudier l'influence du calandrage sur nos échantillons, nous avons d'abord procédé à l'analyse du comportement des composites en fonction de la paire de rouleaux utilisée. En effet, nous

avons deux choix : les rouleaux métal/métal ou métal/caoutchouc. Par la suite, une fois ce paramètre fixé, plusieurs échantillons ont été fabriqués et des tests de traction ont été discutés.

5.1.1.3.1 Détermination du type de rouleaux

Pour étudier la meilleure méthode de calandrage, nous avons utilisé le composite formé dans l'éthanol anhydre. Puis, nous avons comparé les résultats des essais mécaniques. Les résultats obtenus pour les expériences des différents rouleaux sont les suivantes :

- 4056 MPa pour les rouleaux métal/métal ;
- 1727 MPa pour les rouleaux métal/caoutchouc.

Grâce à ces résultats, nous pouvons remarquer que le calandrage avec les rouleaux métal/métal permet nettement d'améliorer les propriétés mécaniques du composite avec un module de Young de 4056 MPa comparativement à 1727 MPa pour le métal/caoutchouc. Ce résultat peut s'expliquer par un meilleur transfert thermique entre les rouleaux métal/métal que métal/caoutchouc. En effet, le poly (vinyl butyral) possède un point de fusion entre 90°C et 120 °C, ce qui pourrait entraîner, lors du passage dans les rouleaux métal/métal, une fonte de ce dernier qui engendrerait une meilleure dispersion du thermoplastique dans les fibres de nanocellulose. Ce phénomène expliquerait la consolidation du composite après calandrage. Nous avons donc, par la suite, utilisé les rouleaux métal/métal lors du calandrage des échantillons.

5.1.1.3.2 Calandrage des échantillons

Sur le prochain graphique, il est à noter que les résultats sont donnés en comparant éthanol dénaturé et éthanol anhydre. Ces essais ont confirmé la discussion faite précédemment soit que l'utilisation d'éthanol anhydre était le meilleur choix.

En ce qui concerne le calandrage, nous avons comparé le module de Young du TOCgel non calandré et calandré ainsi que du composite TOCgel/co-PVB non calandré et calandré (N = 10 échantillons par test). Sur la Figure 5.4, nous pouvons observer que le calandrage améliore nettement les propriétés mécaniques du TOCgel. Ce phénomène

peut être expliqué par le fait que « l'aplanissement » du composite permet un meilleur agencement des fibres et donc fortifie le matériau par consolidation. Le module de Young est multiplié par 3,1 pour le TOCgel : environ 1400 MPa lorsque celui-ci n'est pas calandré comparativement à environ 4400 MPa pour le TOCgel calandré. Au niveau du composite, nous observons aussi une amélioration de la résistance mécanique. Cette dernière est plus faible que précédemment, seulement 1,3 fois supérieure après calandrage. Ces résultats peuvent s'expliquer car le composite contient du co-PVB qui agit comme une colle. Le mélange des deux polymères amènent peut être à une solidification initiale plus efficace des fibres entre elles avant calandrage. Les résultats montrant une amélioration du module de Young, nous pouvons en déduire que le calandrage consolide le composite.

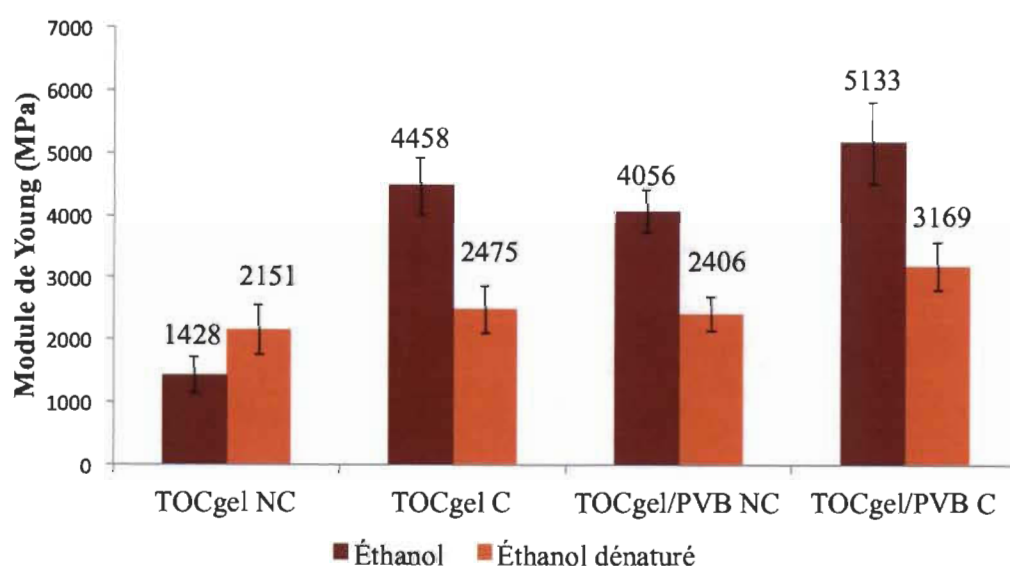


Figure 5.4 : Tests de traction du TOCgel et du composite calandré (C) ou non (NC) avec éthanol anhydre et dénaturé.

Pour notre projet, ces résultats nous ont permis d'en conclure que le calandrage a amené un plus à notre composite, ce qui était suffisant pour continuer nos expériences. De plus, il est à noter que le calandrage améliore les propriétés optiques du composite, facteur très intéressant pour les applications dans les vitrages. Toutefois, il serait nécessaire d'effectuer une étude plus approfondie pour confirmer les raisons de cette augmentation

du module de Young lorsqu'un calandrage est effectué ainsi que d'analyser le rôle de la calandre sur les propriétés optiques.

Comme nous l'avons vu dans la section 4.2, nous avons simplement repris les ratios déterminés pour la 1^{ère} méthode lors de la fabrication des intercalaires selon la 2^{ème} et 3^{ème} méthodes. Dans ce chapitre, nous présenterons donc, ultérieurement, uniquement les résultats obtenus lors de la comparaison des analyses entre les 3 méthodes de fabrication.

5.2 Analyse chimique par spectroscopie ATR-FTIR

La Figure 5.5 montre les spectres FTIR du TOCgel pur, du co-PVB pur et d'un film composite TOCgel/co-PVB. Sur le spectre du TOCgel pur (courbe noire), nous pouvons observer les deux bandes d'absorption caractéristiques de la cellulose. La première bande à 1660 cm^{-1} correspond à des groupes fonctionnels carboxyliques ($-\text{COOH}$) tandis que la seconde à 3320 cm^{-1} est attribuée à des groupes fonctionnels hydroxyles (liaison O-H). Sur le spectre du co-PVB pur (courbe bleue), nous pouvons remarquer une double bande entre 2800 et 2950 cm^{-1} , qui est attribuée à la liaison $\text{C}_{\text{sp}3}$ présente uniquement dans le polymère thermoplastique. Le spectre du composite TOCgel/co-PVB (courbe rouge) présente les trois bandes citées précédemment avec à 1660 cm^{-1} les groupes carboxyles et à 3320 cm^{-1} les groupes alcools de la cellulose puis entre 2800 et 3000 cm^{-1} le carbone $\text{sp}3$ du co-PVB.

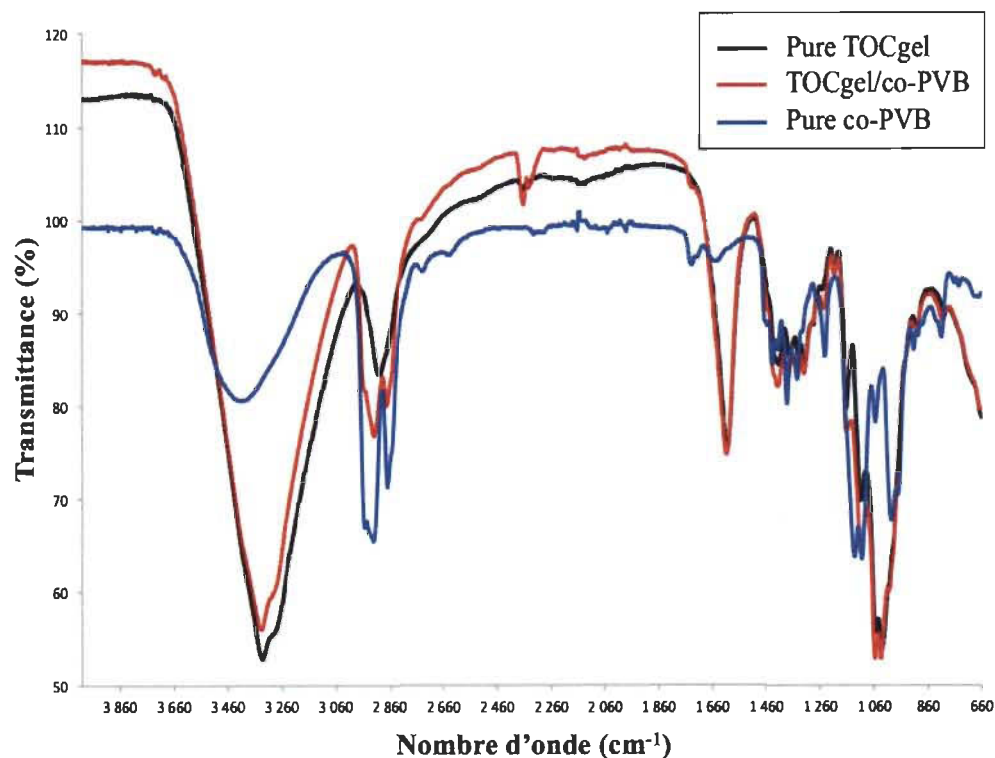


Figure 5.5 : Spectre ATR-FTIR du TOCgel pur, du film composite TOCgel/co-PVB et du co-PVB pur.

Enfin, nous pouvons remarquer que ni greffage ni lien chimique ne sont présents dans le composite. Nous avons pu alors supposer que les deux polymères possédaient des liens physiques. En effet, la cellulose et les thermoplastiques sont constitués tous deux par des liaisons hydrogène. Lors du chauffage, ces liaisons sont rompues, il est alors possible que lors séchage du mélange cellulose/co-PVB de nouvelles liaisons hydrogène se forment entre la cellulose et le thermoplastique.

Cette analyse nous a permis de confirmer la présence de co-PVB et de TOCgel dans le film composite et de supposer que la solidification des deux polymères était due à la formation de nouvelles liaisons hydrogène.

5.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique a été effectuée pour observer la surface des échantillons et plus particulièrement la morphologie du composite. En effet, il est intéressant de savoir

si le co-PVB se greffe aux fibres de cellulose bien que ce phénomène ne soit pas visible à la spectroscopie FTIR, les enrobe ou encore est complètement dissocié de celles-ci. Les images sur la Figure 5.6 correspondent à la vue de face de nos échantillons et sont données pour deux grossissements. Grâce à ces premières vues de face, nous pouvons déjà noter certaines différences entre l'échantillon de TOCgel et le matériau TOCgel/co-PVB.

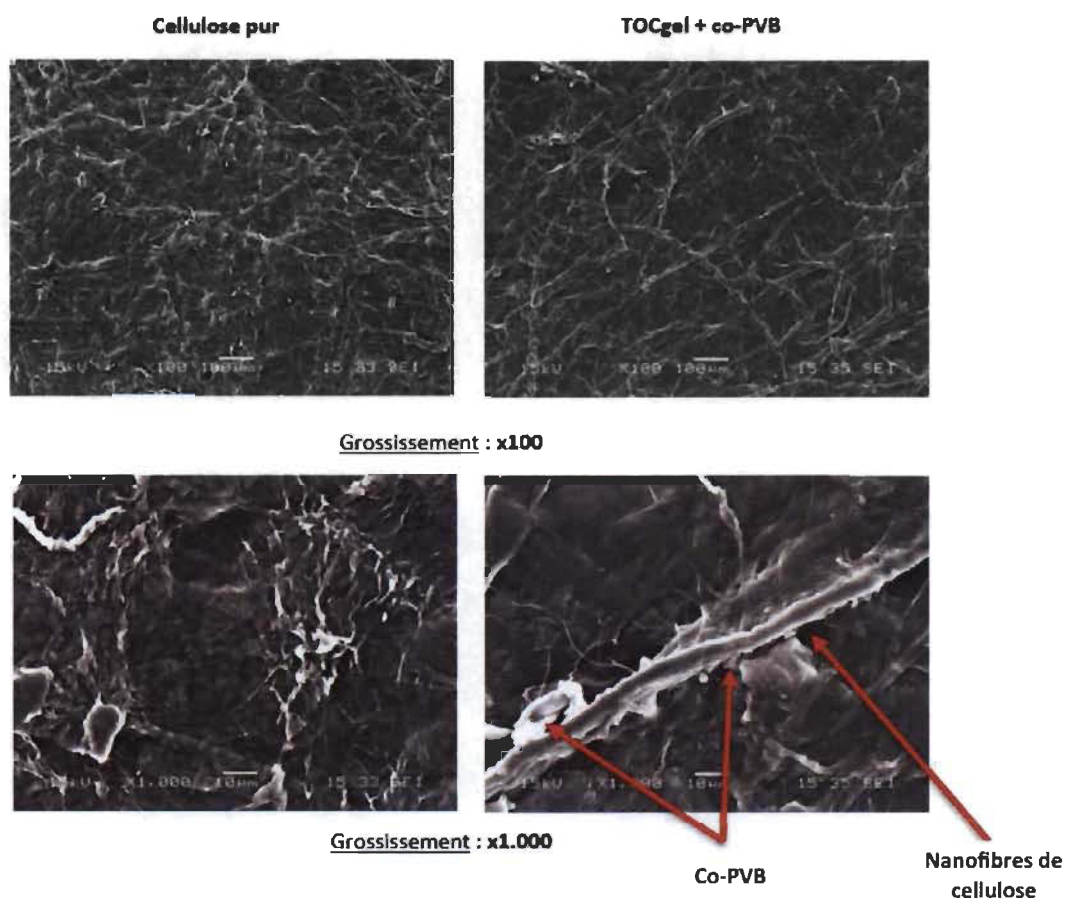


Figure 5.6 : Image MEB du TOCgel et du composite TOCgel/co-PVB vue de face en grossissement x100 et x1000.

Dans un premier temps, nous remarquons, au grossissement x100, que les fibres sont moins dispersées pour le TOCgel que pour le composite. Dans un second temps, au grossissement x1000, une nette différence est observable. En effet, pour le TOCgel nous observons uniquement des fibres de cellulose et de nanocellulose aléatoirement

réparties. Pour le composite, nous remarquons des fibres recouvertes par une substance, ressemblant à de la colle, attribuée au co-PVB. Pour confirmer ou infirmer ce résultat, nous avons étudié ces mêmes échantillons en coupe, c'est-à-dire que le composite a été découpé à l'aide de ciseau et ce dernier a été déposé sur le porte-échantillon de telle sorte que la coupe soit visible.

Sur la Figure 5.7, nous remarquons que l'échantillon de TOCgel est une unique couche possédant quelques fissures. Par contre, lors de l'observation du composite sous la même coupe, nous pouvons voir que ce dernier est composé de couches superposées les unes sur les autres comme un mille-feuille.

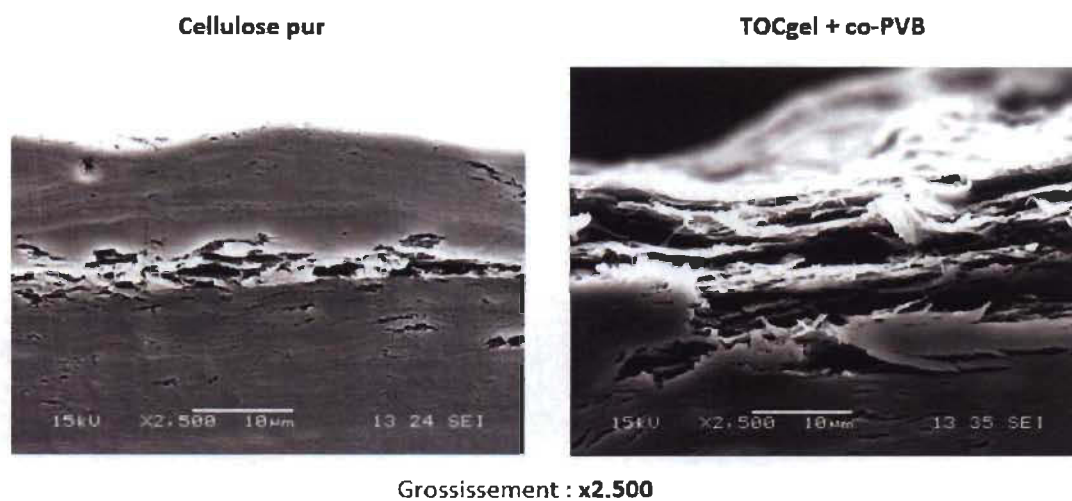


Figure 5.7 : Image MEB du TOCgel et du composite TOCgel/co-PVB en coupe au grossissement x2500.

Nous supposons que le co-PVB a enrobé les fibres de TOCgel formant des sortes de strates. Nous avons alors effectué un grossissement supplémentaire en x10000 (Figure 5.8) et nous avons pu observer des liaisons (des « ponts ») faites entre les couches de co-PVB et les fibres de cellulose. Ces dernières permettent de solidariser toutes les couches entre elles et d'améliorer les caractéristiques mécaniques.

Ces images MEB, nous ont permis de confirmer la présence de co-PVB dans le composite. De plus, nous avons pu nous rendre compte de l'agencement du composite en mille-feuille avec des couches reliées par des « ponts » solidifiant l'ensemble. Ce

caractère est particulièrement intéressant puisque l'énergie mécanique apportée par un tir pourra être plus facilement dissipée à travers ces diverses couches contrairement à la cellulose pure ou au co-PVB pur qui sont des matériaux en monocouche.

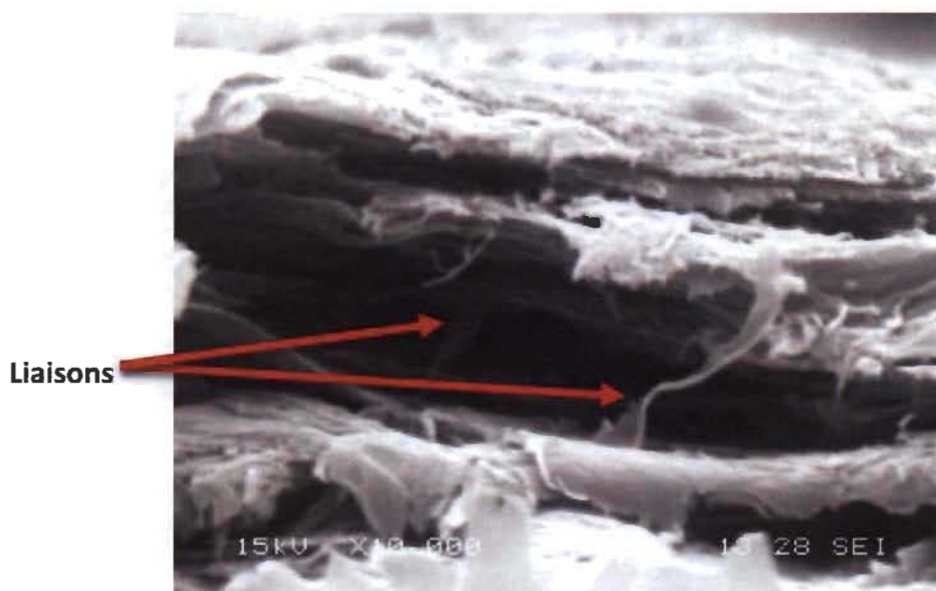


Figure 5.8 : Image MEB du composite TOCgel/co-PVB en grossissement x10000.

Par la suite, nous allons étudier la résistance thermique de notre composite ainsi que confirmer une nouvelle fois l'ajout de co-PVB.

5.4 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée afin de caractériser notre matériau mais aussi d'étudier sa résistance thermique. Cette propriété pourrait grandement affecter l'utilisation du composite. À titre d'exemple, toute amélioration de la résistance thermique pourrait être très importante pour l'élaboration des vitrages anti-effraction ou pare-balles sur des vitres soumises au feu. La Figure 5.9 montre les résultats obtenus pour le co-PVB pur, le TOCgel et le composite TOCgel/co-PVB calandré (C) et non calandré (NC).

Sur la Figure 5.8, la première observation évidente est la grande différence de température de dégradation entre le co-PVB et le TOCgel. En effet, le co-PVB pur (courbe bleue) se dégrade rapidement autour de 400 °C alors que le TOCgel (courbe

noire) se dégrade autour de 280 °C pour les régions amorphes et de 730 °C pour les régions cristallines. Si nous comparons le composite TOCgel/co-PVB sans calandrage (courbe verte) au co-PVB pur (courbe bleue), la température de dégradation a augmentée de 300 °C. Ce résultat confirme à nouveau la présence des deux polymères (TOCgel et co-PVB) dans le composite car la courbe de dégradation du composite (verte) se situe entre celle du co-PVB pur (bleue) et celle du TOCgel (noire). Ce résultat est très positif pour les applications futures.

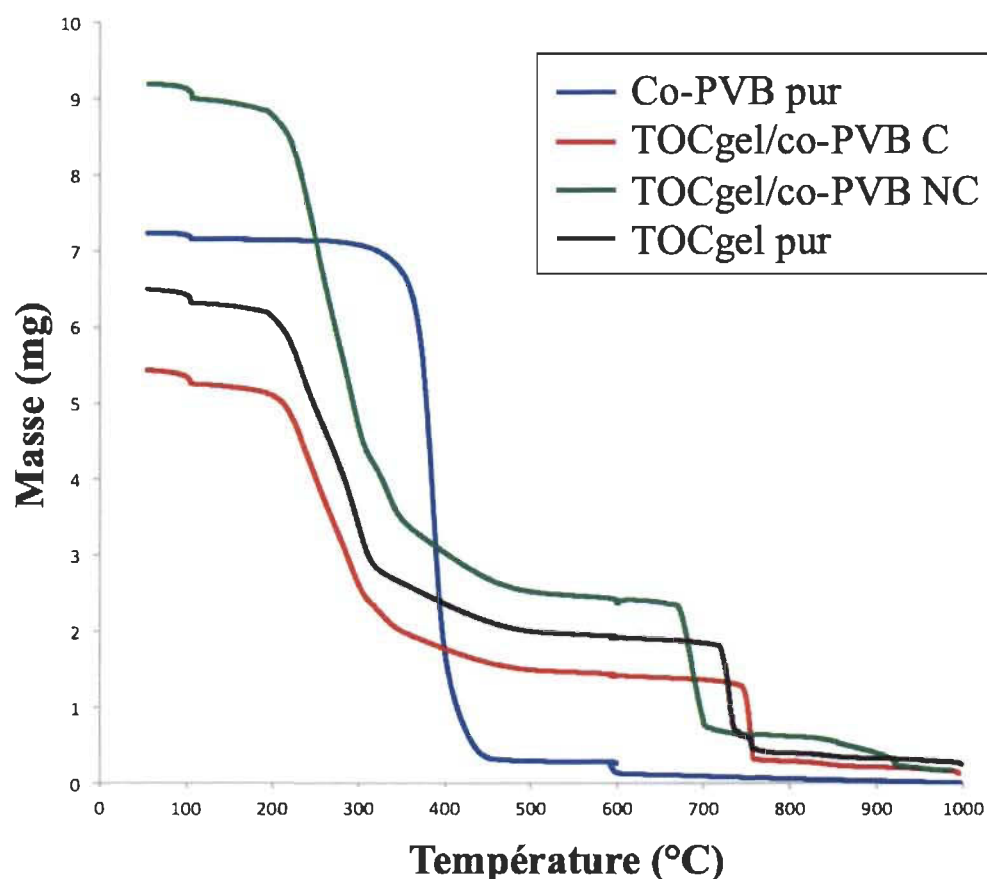


Figure 5.9 : Analyse thermogravimétrique du co-PVB pur, du film composite TOCgel/co-PVB calandré (C) et non calandré (NC) et du TOCgel pur.

Nous pouvons en extraire un autre résultat intéressant. En effet, lorsque le composite a été calandré (courbe rouge), la température de dégradation est augmentée de 50 °C. De plus, nous remarquons que la température de dégradation du composite calandré (courbe rouge) est supérieure à la température de dégradation du TOCgel (courbe noire) ce qui

indique un effet synergique. Notre hypothèse est que le calandrage augmente la compaction du film conduisant à un effet similaire du comportement des matériaux à forte cristallinité. Nous avons ainsi obtenu une meilleure structure s'accompagnant d'une augmentation de la résistance thermique.

D'autres analyses sont nécessaires pour évaluer pleinement ces résultats. Par conséquent, le meilleur compromis du point de vue de la résistance à la chaleur est d'utiliser un composite TOCgel/co-PVB qui a été consolidé à travers la calandre.

5.5 Test à l'éclatement

Comme nous l'avons évoqué à plusieurs reprises, le matériau composite doit avoir un bon pouvoir absorbant pour être capable d'absorber l'énergie d'impact de projectiles. Pour étudier cette caractéristique, nous avons effectué des tests à l'éclatement. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.10.

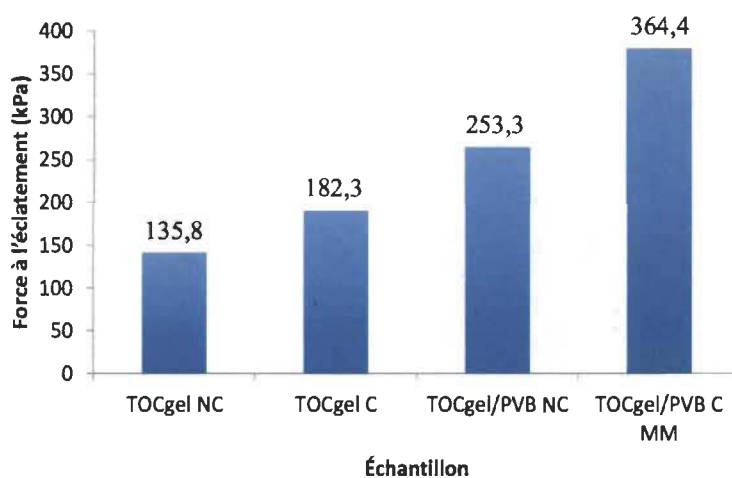


Figure 5.10 : Test à l'éclatement du TOCgel calandré et non calandré et du composite TOCgel/co-PVB calandré et non calandré.

Les tests à l'éclatement montrent que le calandrage permet d'augmenter la résistance des matériaux avec respectivement pour le TOCgel calandré et le composite calandré, 182,3 kPa et 364,4 kPa contre, pour les non calandrés, 135,8 kPa et 253,3 kPa. Cela

confirme à nouveau que le calandrage améliore les propriétés mécaniques comparativement au TOCgel seul. Ces résultats nous permettent d'en déduire que l'ajout de co-PVB apporte une nette amélioration des propriétés mécaniques et que le calandrage amène une meilleure efficacité. Ces résultats sont cohérents avec ceux présentés précédemment et vient appuyer nos deux hypothèses. En effet, le co-PVB consoliderait les fibres de cellulose en les enrobant et en jouant le rôle de colle et le calandrage viendrait, en faisant fondre le co-PVB, agencer à nouveau celui-ci au travers des fibres de cellulose pour consolider une seconde fois le composite. Toutefois, l'appareil de mesure est particulièrement limité pour nos échantillons. Il a donc été nécessaire de trouver une nouvelle alternative pour étudier ce phénomène. L'avantage de cette technique est que les essais sont rapides et aucune préparation de l'échantillon n'est nécessaire. Ne pouvant plus effectuer les tests, nous avons dû nous tourner vers les essais de traction même si ceux-ci sont plus longs à effectuer.

5.6 Essais mécaniques

En ce qui concerne les essais mécaniques par tests de traction ($N = 10$ échantillons par test), nous avons comparé le module de Young E , l'allongement à la rupture ϵ et la contrainte appliquée σ du co-PVB pur, du TOCgel et de chaque composite. Les résultats sont donnés dans le Tableau 5.1. Dans un premier temps, si nous comparons nos matières premières, nous pouvons noter que le module de Young pour le co-PVB pur est environ 3,4 fois inférieur à celui du TOCgel (respectivement $1,3 \pm 0,1$ et $4,4 \pm 0,4$ GPa). Si nous nous concentrons sur l'allongement à la rupture, celui-ci est presque 2,7 fois plus élevé pour le co-PVB pur que pour le TOCgel pur ($4,8 \pm 2,3$ % vs $1,8 \pm 0,3$ %). Ces deux résultats montrent que le co-PVB pur est souple, ductile et malléable alors que le TOCgel pur est rigide et fragile. Ainsi, l'addition de TOCgel, s'il n'existe pas de problème d'interface ou de compatibilité avec le co-PVB, devrait augmenter les propriétés de résistance finale tout en diminuant l'élasticité du composite.

Dans le Tableau 5.1, nous pouvons noter que le module de Young de presque tous les composites est proche du TOCgel pur, à l'exception de la 3^{ème} méthode calandree ($2,7 \pm 0,4$ GPa). Ce faible module de Young peut s'expliquer par le fait que la calandre peut

altérer les fibres de cellulose lors du passage du composite. La cause est probablement due à la dégradation des fibres sous l'effet direct de la chaleur. Comme le module de Young des 1^{ère} et 2^{ème} méthodes est proche du TOCgel pur, nous pouvons en conclure qu'il n'existe aucun problème de dispersion ou de compatibilité entre le co-PVB et le TOCgel. De plus, nous observons que l'allongement à la rupture est plus important pour la 2^{ème} méthode ($2,4 \pm 0,5\%$) et la 3^{ème} méthode calandree ($2,8 \pm 0,5\%$) mais reste cependant environ 50 % plus faible que celui du co-PVB ($4,8 \pm 2,3\%$). Ce phénomène est explicable par l'ajout de co-PVB qui rendrait les fibres de cellulose élastiques tandis que le TOCgel rendrait le co-PVB plus rigide.

Tableau 5.1 : Propriétés mécaniques du co-PVB pur, du TOCgel pur et des composites TOCgel/co-PVB.

Échantillon	Module de Young E (GPa)	Élongation à la rupture ε (%)	Stress appliqué σ (MPa)
Co-PVB pur	$1,3 \pm 0,1$	$4,8 \pm 2,3$	$35,0 \pm 9,8$
TOCgel pur	$4,4 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,3$	$44,6 \pm 5,3$
TOCgel/co-PVB 1^{ère} méthode non calandree	$4,2 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,2$	$38,5 \pm 3,7$
TOCgel/co-PVB 1^{ère} méthode calandree	$4,6 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,3$	$55,6 \pm 7,3$
TOCgel/co-PVB 2^{ème} méthode	$3,9 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,5$	$37,6 \pm 6,6$
TOCgel/co-PVB 3^{ème} méthode pressée à chaud	$3,9 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,3$	$46,5 \pm 4,7$
TOCgel/co-PVB 3^{ème} méthode calandree	$2,7 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,5$	$40,7 \pm 7,0$

Dans ce Tableau 5.1, la meilleure méthode n'est pas facilement mise en évidence mais d'un point de vue général, la 2^{ème} méthode semble être le meilleur compromis entre rigidité (3 fois supérieure), élasticité (2 fois inférieure) et contrainte appliquée (similaire) comparativement au co-PVB, qui est le matériau industriel le plus utilisé, donc de

référence. Pour identifier si ce composite est bien le procédé optimal, il est essentiel d'effectuer des tests dynamiques.

5.7 Transmission de lumière

Après l'étude des propriétés de traction, il est important d'observer également la transmission de lumière (N = 10 échantillons par test) (Figure 5.11).

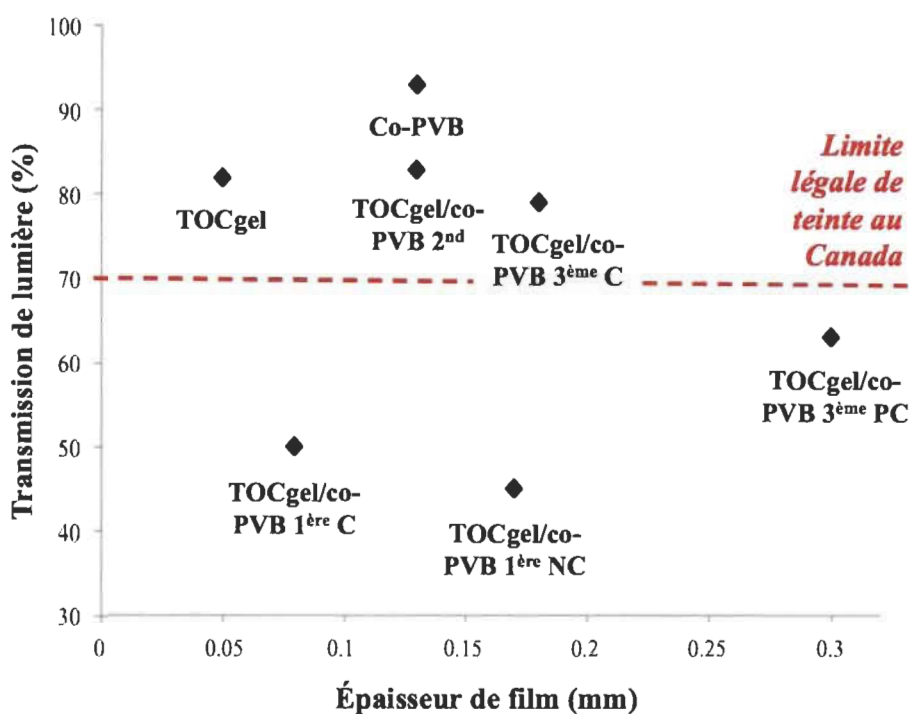


Figure 5.11 : Transmission de lumière en fonction de l'épaisseur des films du co-PVB pur, du TOCgel pur et des films TOCgel/co-PVB.

En effet, cette propriété physique est particulièrement importante sur le marché des matériaux solides et transparents. Comme tous les films n'ont pas la même épaisseur, nous avons proposé une étude en fonction de l'épaisseur de chaque film composite. Si nous regardons uniquement l'épaisseur, un film épais arrête la lumière plus qu'un film mince, ce qui nous permet d'en déduire que les matériaux les plus épais sont moins adaptés, or ce n'est pas nécessairement le cas en pratique puisque d'autres facteurs entrent en jeu. Il est à noter que les échelles d'erreur ne sont pas présentes sur la

Figure 5.10 car elles se trouvent être confondues avec les marqueurs utilisés sur le graphique.

Sur la Figure 5.10, tout d'abord, nous observons une meilleure transmission de la lumière pour le co-PVB pur que le TOCgel pur avec respectivement une transmission de lumière de 93 % et 82 % pour une épaisseur de 0,13 mm et 0,05 mm. Ces résultats confirment que le co-PVB pur possède une excellente transmission de lumière puisque son film est 2 fois plus épais que celui du TOCgel et transmet 11 % de lumière en plus. Cette caractéristique est l'une des principales justifications de son utilisation dans les vitrages.

Si nous analysons la transmission de lumière des composites, nous remarquons que la 2^{ème} méthode nous permet d'obtenir un film possédant une transmission de lumière proche de celle du co-PVB pur. La même déduction peut également s'appliquer à la 3^{ème} méthode calandree (respectivement 84 % pour 0,13 mm et 78 % pour 0,18 mm). Le composite obtenu par la 3^{ème} méthode pressée à chaud a aussi une transmission de lumière intéressante par rapport à son épaisseur : 63 % pour 0,30 mm. Les autres transmissions de lumière sont bien en dessous de 50 % ce qui pourrait nuire à l'utilisation des vitrages dans les véhicules au Canada. En ce qui concerne la 2^{ème} méthode et la 3^{ème} méthode calandree, le mélange du polymère thermoplastique et des fibres de cellulose se fait « superficiellement » (« en couches ») ce qui permettrait de conserver le caractère isotrope du co-PVB. Un polymère amorphe et isotrope est transparent [157]. Par contre, les autres méthodes (fabrication par émulsion ou par pressage à chaud) amèneraient à un mélange des deux composites. L'ajout de fibres au co-PVB modifierait les propriétés optiques en rendant le composite anisotrope ce qui engendrerait une diminution de la transmission de lumière [157]. Toutefois, la faible transmission de lumière de la 1^{ère} méthode C et NC ainsi que de la 3^{ème} méthode pressée à chaud pourrait être bénéfique pour les constructions où un fort ensoleillement est présent.

En définitive, le composite optimal si nous souhaitons conserver la meilleure transmission de lumière possible serait le film TOCgel/co-PVB obtenu selon la 2^{ème} méthode ce qui vient confirmer nos résultats mécaniques.

5.8 Conclusion sur les intercalaires

Notre objectif était de développer un intercalaire basé sur une ressource renouvelable inépuisable telle que la cellulose pour augmenter leur résistance et réduire le poids, le coût et la déformation de vision. Pour atteindre nos objectifs, nous avons expérimenté trois méthodes : la première basée sur le mélange de deux polymères, la seconde sur un principe de couchage et la dernière sur un assemblage (sandwich) de films co-PVB et TOCgel.

L'optimisation de la composition et de la dispersion du premier procédé de fabrication a conduit aux paramètres suivants : ratio TOCgel:co-PVB 1:1, ratio éthanol:eau 9:1 et utilisation exclusive d'un super disperseur. Ensuite, les mêmes conditions ont été utilisées pour la 2^{ème} et 3^{ème} méthodes. La composition finale des films composites a été confirmée par spectroscopie ATR-FTIR et par analyse thermogravimétrique. L'analyse ATR-FTIR a permis d'observer qu'aucun greffage n'avait eu lieu lors du mélange des deux matrices. En outre, l'analyse thermogravimétrique a montré que le co-PVB est positivement affecté par la présence de TOCgel car la température de dégradation avait augmenté de 300 °C, et plus si le composite était calandré. Dans ce dernier cas, la température de dégradation du composite dépasse même celle du TOCgel pur. Le phénomène a été attribué à la consolidation des fibres de la matrice mais d'autres expériences seraient nécessaires pour conclure formellement. À partir d'essais mécaniques et de mesures de transmission de la lumière, la 2^{ème} méthode de fabrication a été identifiée comme le meilleur compromis entre rigidité (augmentation x3), élasticité (diminution x2), contrainte appliquée (similaire) et transmission de lumière (diminution 10 %). Nous avons montré que ce résultat est probablement dû au fait que l'ajout du co-PVB sur les fibres n'amenait pas à un mélange et permettait donc de conserver un composite isotrope donc qui possède une bonne transmission de lumière. De plus, cette méthode de production altère peu la rigidité des fibres de cellulose et conserve une bonne élasticité.

À la suite de ces résultats prometteurs, la mise en place d'un procédé pour la fabrication des vitrages à l'échelle du laboratoire a été effectuée avec le composite intercalaire. Ensuite, ces travaux permettront de tester les vitrages dans une situation dynamique.

Chapitre 6 - Optimisation du laminage des verres

Dans le milieu industriel, les intercalaires de PVB sont assemblés avec les vitres dans un autoclave à laminage après suppression des bulles d'air entre l'intercalaire et le verre. Ne disposant pas de ce type d'appareil au laboratoire, il a été nécessaire de développer une méthode pour laminer nos vitrages. Par la suite, le défi résidait dans l'obtention de vitres de 30 x 30 cm², taille minimale pour les essais balistiques. Pour ce faire, nous avons atteint ce but étape par étape, en augmentant la taille des vitres au fur et à mesure et en optimisant la méthode pas à pas.

6.1 Fabrication des vitrages de sécurité à l'échelle laboratoire

6.1.1 Choix de la méthode de laminage

Comme mentionné, l'industrie utilise des autoclaves de laminage de verres. Les températures et pressions utilisées lors de l'assemblage des verres et du PVB sont respectivement entre 90 et 120 °C (point de fusion du PVB) et entre 10 et 12 bars. N'ayant pas d'autoclave de laminage à l'Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3), il a été essentiel de déterminer une nouvelle méthode de laminage pour les vitrages.

Trois appareils étaient à notre disposition pour approcher le plus les conditions de fabrication en usine : une autoclave à température contrôlée, un four à vide et un four « classique ». Pour effectuer les essais, nous avons inséré les intercalaires optimisés, que nous avons vus dans le Chapitre 5, entre deux lamelles de microscope. Nous les avons passés dans chacun des appareils à une température de 120 °C. Sur la Figure 6.1, nous pouvons observer les résultats obtenus avec chacune des méthodes.

Plusieurs observations visuelles ont pu être faites. En effet, nous pouvons remarquer que le composite avait cuit dans l'autoclave et le four à vide. Cependant, le four traditionnel a permis de conserver le composite dans le même état qu'avant son passage au four. Pour le PVB, nous pouvons noter l'apparition d'une teinte blanchâtre après passage dans l'autoclave, résultat prévisible par la présence d'humidité dans cette dernière. En effet,

de l'eau doit être ajoutée dans l'autoclave pour son fonctionnement. Dans le four à vide, le PVB a adhéré aux lamelles et, pour le four à vide et traditionnel, le polymère a conservé sa transparence. En ce qui concerne l'adhérence, le composite n'a pas collé avec l'utilisation du four traditionnel et le polymère ne s'est pas fixé avec l'autoclave. Ces derniers résultats sont explicables par une pression trop faible ainsi que par la perte d'adhérence du polymère lors de l'absorption de l'eau par ce dernier dans l'autoclave.

Ces résultats préliminaires, nous ont permis d'en conclure que le four à vide était la meilleure option pour la fabrication des vitrages avec notre composite, même si nous perdions un peu de transparence, ce dernier devenant jaune. De plus, le PVB montre une bonne adhérence avec le four à vide et il n'est pas détérioré. Par la suite, les expériences ont donc été effectuées avec le four à vide.

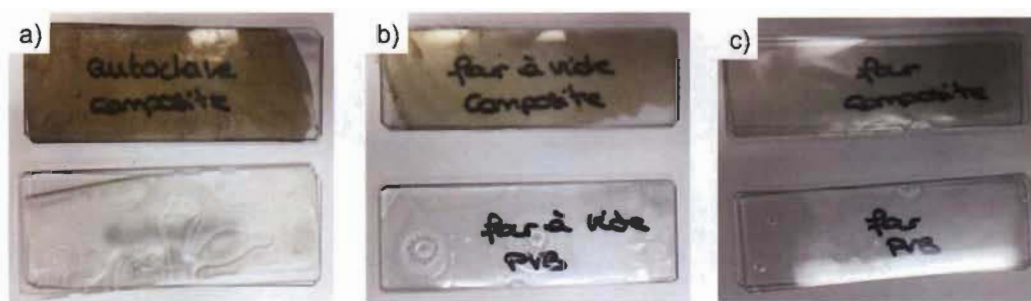


Figure 6.1 : Lamelles de microscope assemblées avec le composite ou le PVB par a) autoclave, b) four à vide et c) four traditionnel.

6.1.2 Passage des lamelles de microscope aux vitres de 5 x 5 cm²

Les lamelles de microscope ont été utilisées pour choisir notre méthode de laminage. En effet, nous avons par la suite travaillé avec des verres clairs de 6 mm d'épaisseur et de 5 cm de côté. Le but de ces expériences a été de développer une méthode optimale pour l'utilisation du four à vide et de déterminer les intercalaires les plus prometteurs. Pour comparer les échantillons, nous avons observé visuellement le trouble et l'adhérence. En effet, les intercalaires ne collaient pas aux vitres. Il a donc été nécessaire de trouver un appareil permettant de mettre de la pression tout en chauffant. Notre laboratoire disposant d'une presse à chaud, nous nous sommes tournés vers cette option pour effectuer les expériences avec les vitres 5 x 5 cm².

Sur la Figure 6.2, nous pouvons remarquer des échantillons obtenus par pressage à chaud. Pour tous ces échantillons, le couchage a été effectué avec un rouleau n°5, dimension permettant un dépôt d'épaisseur moyenne (cf. section 4.2.2). Au niveau du trouble, lorsque les échantillons sont en contact avec le papier, nous remarquons que les écritures sont lisibles avec tout de même des variations. Cependant, les écritures sous les vitres 15, 17 et 18 sont floues. Ce phénomène est dû à la présence de bulles d'air entre l'intercalaire et le verre.

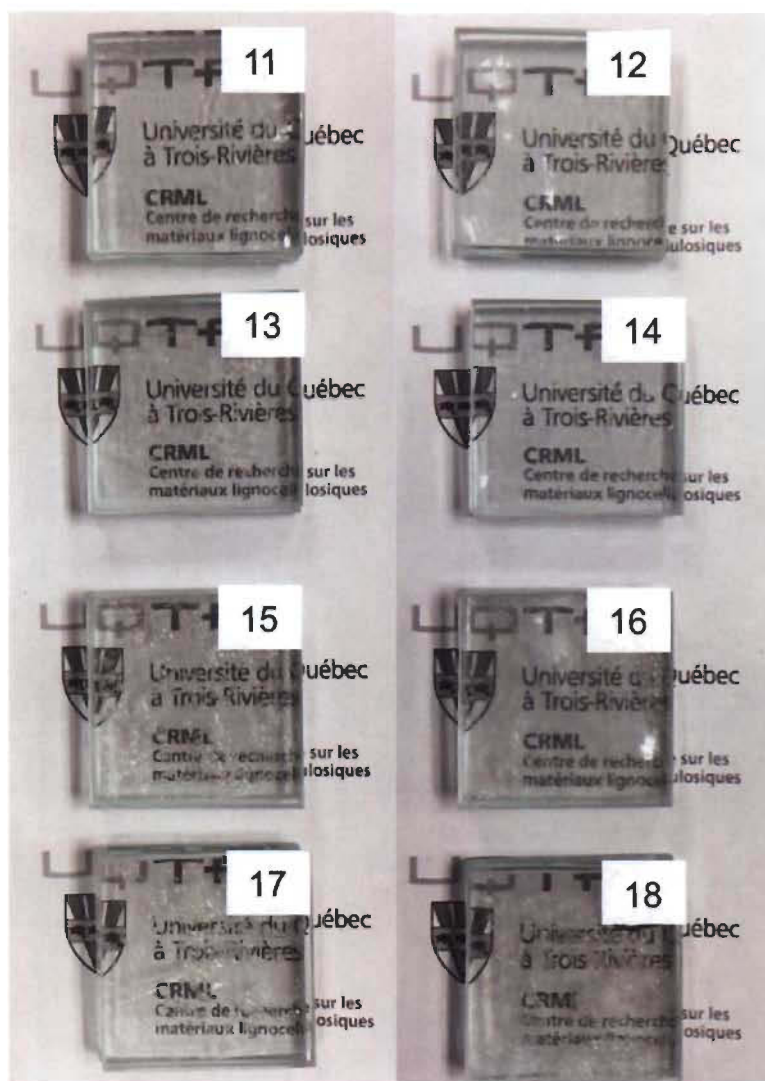


Figure 6.2 : Étude du trouble des vitres 5 x 5 assemblées à l'aide d'intercalaires obtenus selon la méthode du couchage avec différentes quantités de PVB et de TOCgel.

Nous avons donc observé les écritures à travers les vitres à une hauteur de 10 cm environ de la feuille. Sur la Figure 6.3, nous avons pris un exemple avec quatre vitres. Ici, nous pouvons remarquer plus de différences. La vitre 16 montre un plus grand trouble que la vitre 13 par exemple. De plus, nous pouvons noter que l'intercalaire de la vitre 11 a jauni lors du chauffage. Nous avons pu remarquer aussi que l'adhérence était faible avec l'utilisation du rouleau n°5 lors du couchage. En effet, lorsque nous manipulions trop les échantillons, ces derniers se délaminaient. Il a donc été supposé que nos intercalaires n'avaient pas assez de co-PVB de déposer pour avoir une adhérence suffisante.

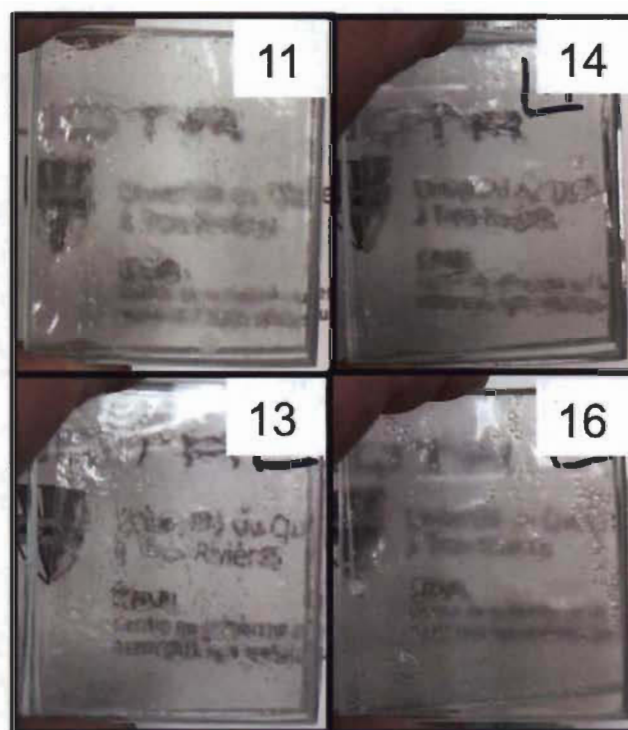


Figure 6.3 : Étude du trouble de quelques vitres de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ à 10 cm de hauteur des écritures.

Nous avons alors effectué des essais avec le rouleau n°8 permettant un dépôt plus important de co-PVB (Figure 6.4a). De plus, nous avons effectué un test en intercalant un film de co-PVB seul, un film de cellulose et un autre film de co-PVB seul, le tout pressé à chaud (Figure 6.4b). Sur la Figure 6.4a, nous pouvons observer que l'écriture sous la vitre est lisible à 10 cm de distance. Sur la Figure 6.4b, nous remarquons que la

vitre est hétérogène au niveau de l'interface vitre/intercalaire. Toutefois, nous remarquons quelques endroits où l'interface est nette. À ces endroits, on peut observer très nettement les écritures sous la vitre. Au niveau de l'adhérence, celle-ci est meilleure avec l'utilisation du rouleau n°8 qu'avec le n°5, mais elle reste faible. Par contre, avec la nouvelle méthode d'assemblage, vitre/co-PVB/cellulose/co-PVB/vitre, celle-ci est très forte, les vitres ne sont plus séparables. Il a alors été conclu que l'assemblage d'intercalaire de cellulose avec des intercalaires de co-PVB devait être effectué sous pressage à chaud à 110 °C sous 2 bars et que le couchage n'était pas une méthode optimale pour les intercalaires lorsque nous souhaitons les intégrer entre des vitres. Ce dernier résultat permet de supposer que sans une couche suffisante de co-PVB, l'adhérence aux vitres est trop faible pour obtenir un vitrage solidement assemblé.

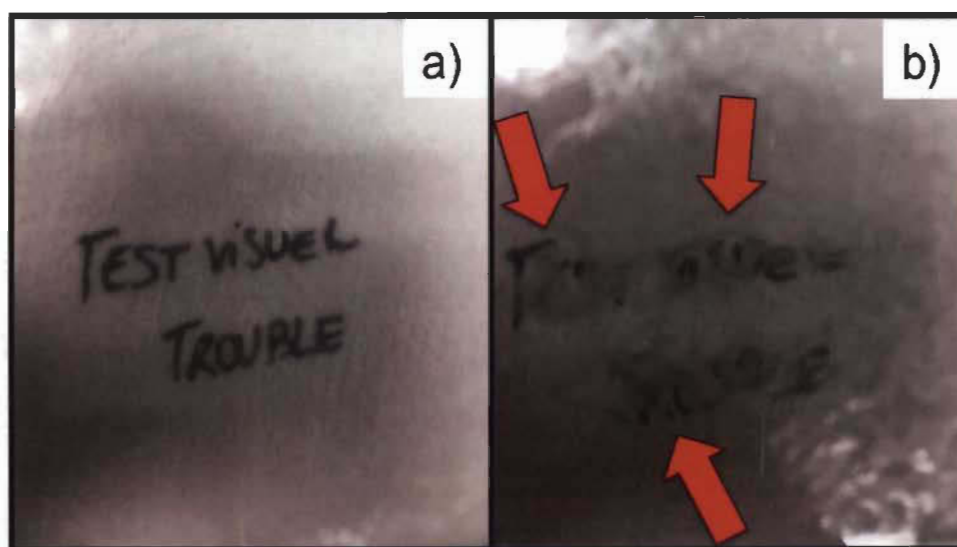


Figure 6.4 : Vitre 5 x 5 cm² avec a) intercalaire obtenu par couchage et b) intercalaire obtenu par pressage à chaud (assemblage co-PVB/cellulose/co-PVB).

Une fois la méthode optimisée avec des vitres de 5 x 5 cm², nous avons pu passer à des vitres de 10 x 10 cm².

6.1.3 Passage des vitres de 5 x 5 cm² aux vitres 10 x 10 cm²

Les vitres 5 x 5 cm² ne nous permettent pas d'effectuer des essais mécaniques. À ce moment-là du développement des vitrages de sécurité, il a été nécessaire de faire des

films de cellulose de taille plus importante pour obtenir des vitres de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Au cours de nos expériences, nous avons déterminé que l'utilisation de plats à tarte en aluminium était le choix le plus judicieux car leur fond ondulé permettait à la cellulose de ne pas se rétracter. Enfin, nous avons établi qu'il fallait 300 mL d'une solution de nanocellulose à 1 % pour obtenir un film uni et solide et pour le TOCgel, 40 mL suffisait. Sur la Figure 6.5, nous pouvons observer une vitre avec un assemblage co-PVB/nanocellulosePVA/co-PVB obtenue par pressage à chaud. L'écriture sous la vitre est clairement identifiable à plus de 10 cm de hauteur. La méthode par pressage à chaud se confirme comme étant la plus adaptée pour l'adhérence. Par ailleurs, cette image prouve que l'assemblage par pressage à chaud d'intercalaire séparé de co-PVB et de cellulose est le choix le plus judicieux. En effet, ce type d'assemblage permet d'avoir une couche suffisante de co-PVB pour adhérer aux vitres et par conséquent de solidifier le vitrage.



Figure 6.5 : Vitre $10 \times 10 \text{ cm}^2$ composée d'un sandwich co-PVB/nanocellulosePVA/co-PVB.

Les vitres $10 \times 10 \text{ cm}^2$ nous ont permis d'effectuer les essais dynamiques statiques. En effet, les dimensions nous ont amenés à effectuer des tests de flexion en trois points. Nous pouvons voir sur la Figure 6.6 le montage mis en place pour le test de flexion en trois points (Image a) et une vitre brisée par ce même montage (Image b). Les résultats

présentés ici sont purement qualitatifs et les forces de flexion seront décrites dans une section ultérieure.

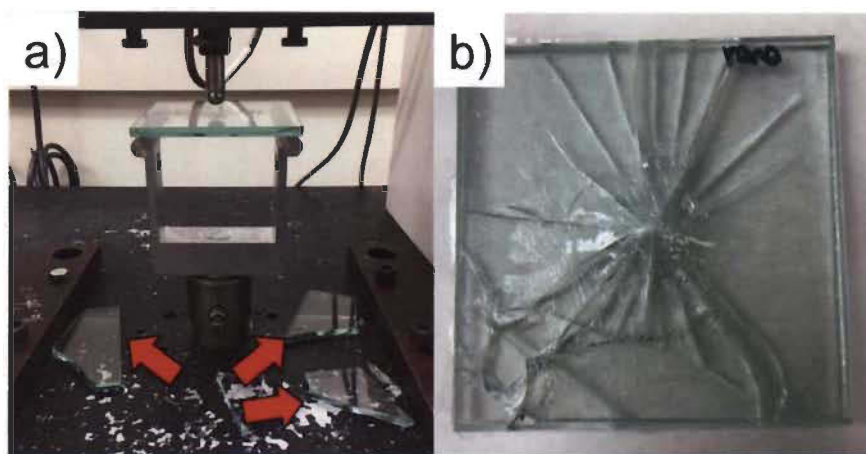


Figure 6.6 : Image a) du montage du test de flexion en trois points avec une vitre sans intercalaire et b) d'une vitre avec intercalaire de nanocellulose brisée après l'essai.

Dans un premier temps, nous remarquons que, sans la présence d'intercalaires (Image a), la vitre se brise en plusieurs morceaux coupants sous l'effet de la pression. Évidemment, nous avons observé que le premier verre n'était pas solidaire du second verre. Dans un deuxième temps, nous remarquons deux résultats intéressants sur le vitrage brisé (Image b). Premièrement, l'adhérence de l'intercalaire est adéquate puisque les morceaux de verre sont restés en place. Deuxièmement, la vitre a fléchi jusqu'au bris du vitrage lors de l'essai mais l'impactant n'a pas traversé celui-ci (Figure 6.6b) tandis que l'impactant traverse complètement la vitre lorsqu'elle n'est pas renforcée (Figure 6.6a).

Dans cette section, nous venons de voir comment nous avons fabriqué les vitrages 10 x 10 cm² à partir des résultats obtenus précédemment. Nous avons pu remarquer que de nombreuses modifications de protocole ont été nécessaires. Dans la suite du chapitre, nous allons discuter des diverses analyses que nous avons effectuées.

6.2 Analyse thermogravimétrique sur les composites intercalaires

L'analyse thermogravimétrique faite à ce moment du projet de recherche a été plus complète que celle effectuée pour les intercalaires précédents et a permis l'analyse des nouveaux composites. Au niveau de cette dernière, comme précédemment, nous avons observé deux caractéristiques : la présence du polymère dans le matériau composite et la température de dégradation.

Dans un premier temps, nous pouvons voir dans le Tableau 6.1 et la Figure 6.7a que la nanocellulose et le TOCgel ont une température de dégradation similaire d'environ 260 °C, résultat cohérent puisque la structure du polymère pour ces deux produits est la même. Les deux polymères thermoplastiques utilisés dans notre projet, le co-PVB et le PVA, ont une dégradation de température respectivement de 368,7 °C et 431,8 °C. En ce qui concerne les composites à base de cellulose et de PVA, il est possible de noter deux température de dégradation (Figure 6.7b) : l'une autour de 260 °C et l'autre à environ 430 °C. Ces résultats confirment que les films fabriqués contiennent un mélange des deux polymères : la cellulose et le PVA. Dans un second temps, nous avons pu constater que le PVA a une température de dégradation supérieure au co-PVB. L'addition de PVA dans les films est un avantage en terme de propriétés thermiques. Enfin, la perte de masse du composite nanoPVA₁₀₀ est plus lente que celle du TOCgelPVA et nanoPVA₅₀. Ce résultat est cohérent puisque le composite nanoPVA₁₀₀ contient proportionnellement moins de fibres de cellulose et plus de PVA que les deux autres composites, d'où une dégradation plus lente. En comparant les deux composites similaires (nanoPVA₁₀₀ et nanoPVA₅₀), nous pouvons en déduire que plus il y a de PVA, moins le composite se dégrade rapidement pour une même température de dégradation. Ce dernier résultat montre l'efficacité thermique du PVA (Figure 6.7).

Tableau 6.1 : Données expérimentales de la température de dégradation de l'échantillon témoin et des composites.

Échantillon	Nano.	TOC gel	Co-PVB	PVA	TOCgel PVA	Nano PVA ₁₀₀	Nano PVA ₅₀
Température de dégradation (°C)	258,4	266,7	368,7	431,8	264,8 428,1	262,5 431,9	262,8 439,7

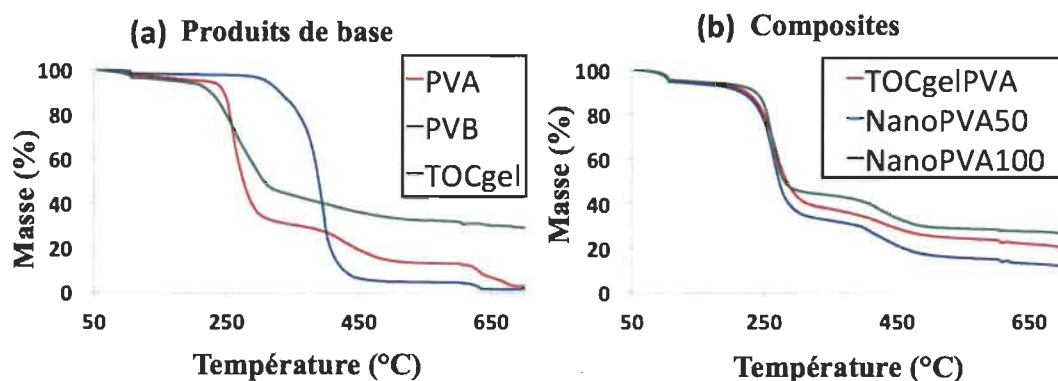


Figure 6.7 : Analyses thermogravimétriques (a) des produits de base et (b) des composites.

6.3 Tests de traction sur les composites intercalaires

Les résultats des tests de traction sont présentés sur les Figures 6.8 et 6.9. Les échantillons témoins de nanocellulose, TOCgel et co-PVB montrent un module de Young respectivement de $13 \pm 1,9$ GPa, $4,4 \pm 0,4$ GPa et $1,3 \pm 0,1$ GPa. Ces résultats signifient que la nanocellulose est le matériau possédant la plus grande rigidité contrairement au co-PVB, qui est le moins rigide soit le plus élastique. Le fort module de Young de la nanocellulose peut s'expliquer par un meilleur agencement des nanofibres de cellulose qui forment comme un tissage par rapport au TOCgel qui contient des microfibrilles de cellulose et qui sont moins organisées. La Figure 6.8, qui montre les courbes contrainte/déformation, permet de confirmer le comportement élastique du co-PVB (courbe bleue claire) avec une courbe typique liée à ce phénomène, alors que la nanocellulose présente un comportement très rigide représenté par une droite (courbe verte). De plus, le co-PVB est le plus flexible avec un allongement à la rupture de $4,7 \pm 2,4$ %.

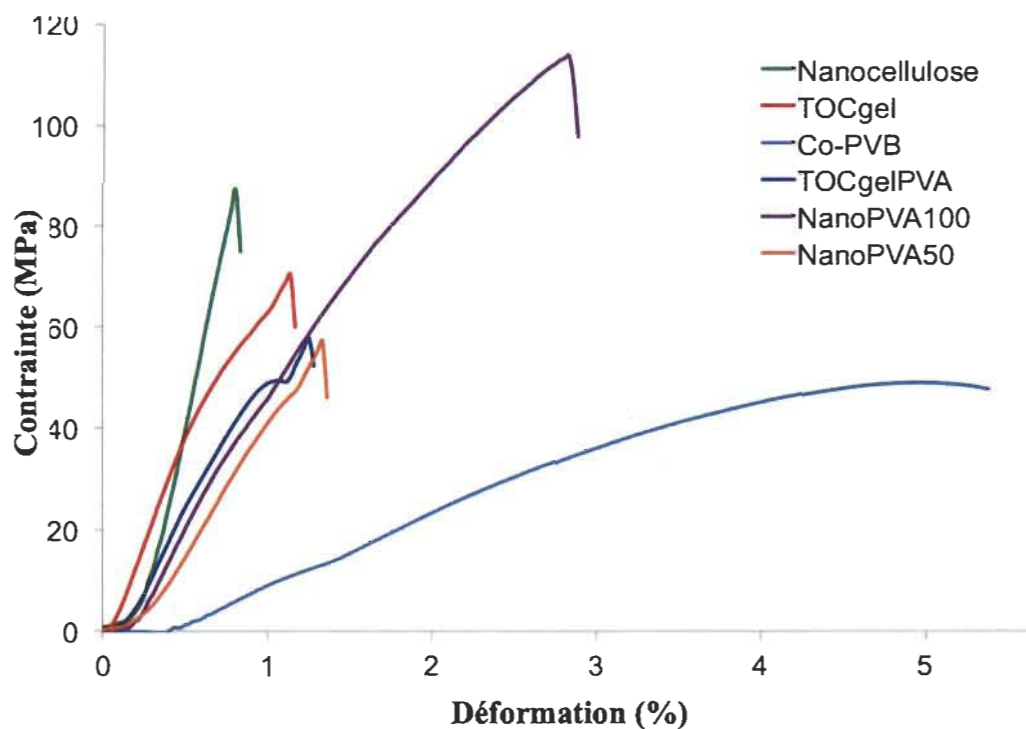


Figure 6.8 : Courbes contrainte/déformation des échantillons témoins et des films composites.

En ce qui concerne les composites, soit les futurs intercalaires, le module de Young est similaire pour trois des échantillons (TOCgel, NanoPVA₁₀₀ et NanoPVA₅₀). Pour l'allongement à la rupture, celui-ci est plus important pour NanoPVA₁₀₀ ($3,1 \pm 0,9 \%$) que pour NanoPVA₅₀ et TOCgelPVA (environ 2 %). Le phénomène pourrait s'expliquer par une présence importante de PVA, un thermoplastique.

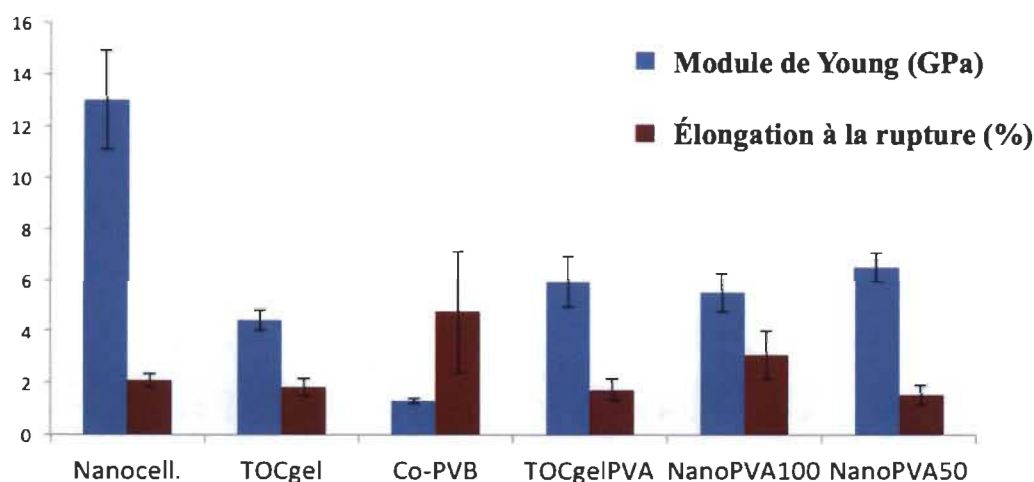


Figure 6.9 : Données expérimentales des tests de traction sur les échantillons témoins et les films composites.

En comparant avec le co-PVB, les composites ont un module de Young au mieux 4,5 fois supérieur mais un allongement à la rupture deux fois inférieur en moyenne. L'augmentation du module de Young des composites par rapport au co-PVB est due à la présence d'une matrice de cellulose qui est rigide. Le PVA, lui, va souder les fibres entre elles grâce à ses propriétés thermoplastiques, il va jouer le rôle de colle, ce qui explique également l'augmentation du module de Young par rapport au TOCgel pur. Ces résultats sont cohérents avec la littérature où le co-PVB possède un module de Young de 1,93 GPa et une résistance à la traction de 26 MPa [158,159].

6.4 Tests de flexion en trois-points des verres laminés

Sur les Figures 6.10 et 6.11 nous pouvons observer la charge à la rupture des échantillons témoins et des composites. Chaque échantillon montre un module de Young de 4 MPa environ donc aucune comparaison spécifique ne peut être faite. En revanche, la charge à la rupture du co-PVB, du NanoPVA₅₀ et de la nanocellulose est respectivement de 8000 N, 7800 N et 8000 N, ce qui est nettement supérieure à celle du verre seul (1800 N). Ces résultats montrent une réelle amélioration de la force nécessaire pour casser le verre lorsque celui-ci est renforcé par des intercalaires, plus particulièrement par celui de nanocellulose pure et par le composite NanoPVA₅₀. De

plus, ces résultats sont intéressants puisque le co-PVB, le NanoPVA₅₀ et la nanocellulose ont une masse par unité de surface respectivement de 0,086 kg/m², 0,048 kg/m² et 0,012 kg/m². Si nous regardons uniquement la charge à la rupture, nous verrions seulement une légère amélioration de cette dernière pour la nanocellulose et le NanoPVA₅₀. Or, leur masse par unité de surface est respectivement 8 fois et 2 fois plus faible que celle du co-PVB, ce qui nous permet d'en conclure que la charge à la rupture est nettement supérieure pour ces deux matrices. Ce phénomène se justifie par un meilleur agencement des fibres dans la nanocellulose. De plus, l'ajout de PVA fortifie la nanocellulose seulement si elle n'est pas en quantité trop importante. Le PVA doit peu fusionner avec le co-PVB, ce qui entraîne une perte de résistance si celui-ci est en trop grande quantité.

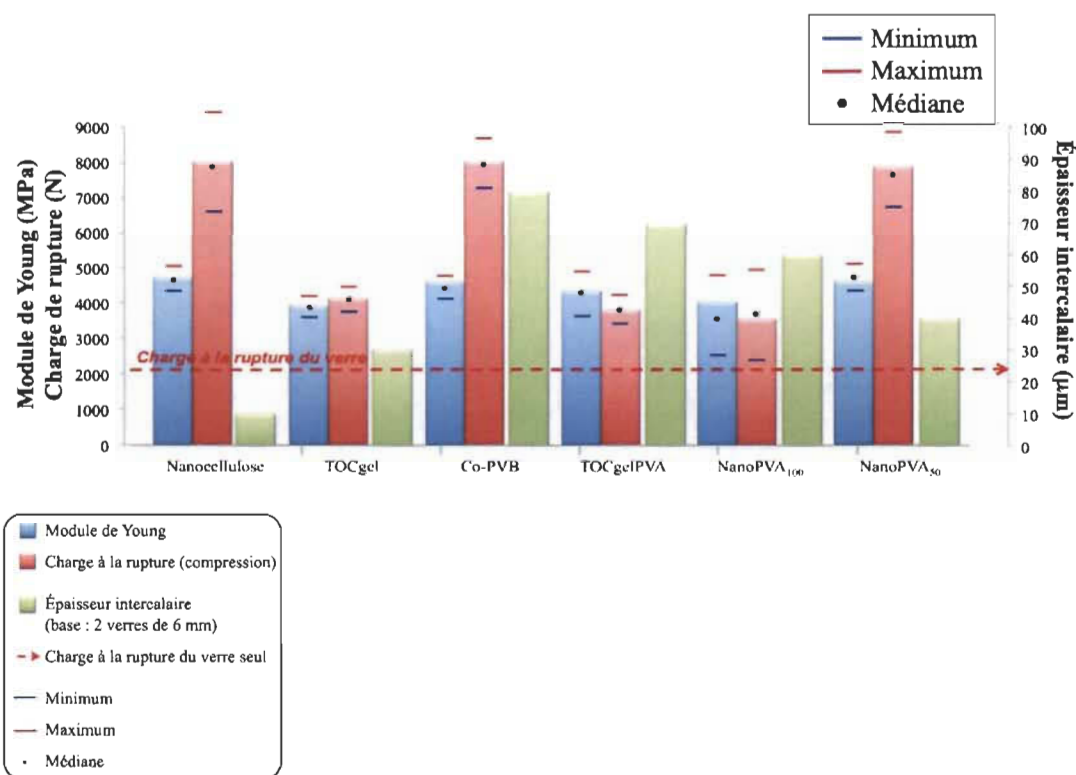


Figure 6.10 : Données expérimentales des tests de compressions sur les échantillons témoins et les films composites.

Lors des essais précédents (section 6.3), nous avons vu que les échantillons (co-PVB, TOCgel et composites) avaient un module de Young au moins 3 fois inférieur à celui de

la nanocellulose. Ce résultat se reflète dans les essais mécaniques des verres de sécurité avec une réduction des propriétés mécaniques des vitres composées de TOCgel et de TOCgelPVA. Cette caractéristique n'est pas vraiment un avantage si la vitre est sur un point immobile, comme dans un bâtiment, mais pourrait présenter un intérêt certain pour les applications aéronautiques ou automobiles où celle-ci serait en mouvement et par le fait même, potentiellement reliée à l'efficacité énergétique globale du véhicule.

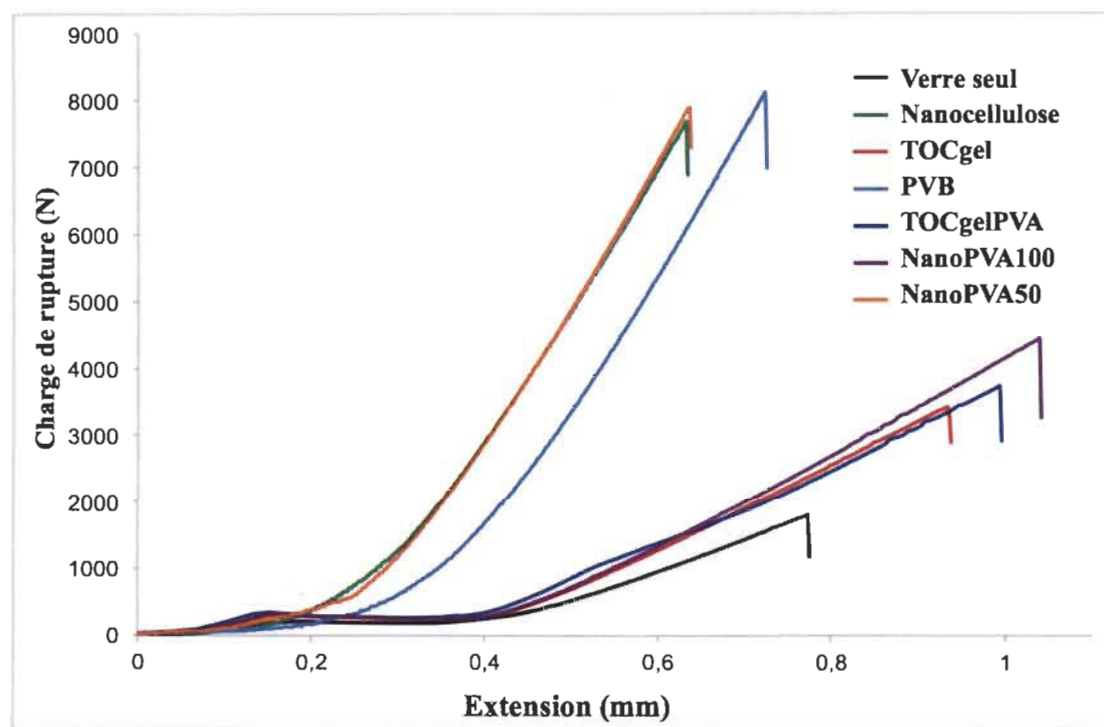


Figure 6.11 : Données expérimentales des tests de flexion en trois-points sur les échantillons témoins et les laminés de verre.

Enfin, la continuité des courbes (des droites), visibles sur la Figure 6.11 montre que les assemblages de vitres/intercalaires se rompent ensemble et non couche par couche. Ce résultat indique une bonne cohésion entre les différentes couches des vitrages de sécurité.

6.5 Transmission de lumière des laminés de verre

Les résultats de transmission de lumière des laminés de verre avec intercalaires témoins ainsi qu'avec les composites sont présentés dans le Tableau 6.2. En ce qui concerne la

transmission de lumière pour les composites sans verre, le co-PVB présente une transmission de 93 %. Il en va de même pour les composites de nanocellulose, le NanoPVA₁₀₀ et le NanoPVA₅₀. Néanmoins, le TOCgel a une transmission de 82 % seulement et le composite TOCgelPVA de 87 %. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence encore importante de longues fibres dans le TOCgel qui vont facilement diffracter la lumière. Cependant, ces fibres ayant été éliminées dans la solution de nanocellulose, la transmission de lumière est améliorée. Ces résultats sont encourageants car de nombreux composites ont la même transmission lumineuse que notre polymère témoin.

Tableau 6.2 : Transmission de lumière et épaisseur des échantillons témoins et des composites avec et sans verres.

Échantillon/Intercalaire	Transmission de lumière du matériau (%)	Transmission de lumière du laminé de verre (%)	Épaisseur film (μm)
Nanocellulose	93	79	10 ± 0,51
TOCgel	82	68	30 ± 0,75
Co-PVB	93	80	80 ± 0,30
TOCgelPVA	87	67	70 ± 1,06
NanoPVA ₁₀₀	93	76	60 ± 1,07
NanoPVA ₅₀	93	78	40 ± 0,47

En terme de laminés de verre, les vitrages avec co-PVB ont une transmission de lumière de 80 % pour une épaisseur d'intercalaire de 80 μm, avec nos conditions de synthèse. Outre les vitres avec TOCgel (68 %) et le TOCgelPVA (67 %), tous les échantillons possèdent une transmission de lumière similaire à celle du co-PVB. En effet, cette dernière varie entre 75 et 80 % mais l'épaisseur de la couche intermédiaire est très réduite.

Soutenus par la littérature [159], nous pouvons en déduire qu'il est possible d'utiliser ces laminés de verre comme des matériaux transparents dans des applications de sécurité pare-balles car la transmission de lumière se situe autour de 80 %. Shim *et al.* spécifient

dans leur article que la propriété optique est une caractéristique qui doit être prise en compte dans la conception des vitrages de sécurité.

6.6 Conclusion sur les laminés de verre à l'échelle laboratoire

Dans ce chapitre, nous avons vu comment nous étions passés de « vitrages » en lamelle de microscope à des vitrages de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ avec du verre sodocalcique de 6 mm d'épaisseur. Lors de cette phase d'optimisation, nous avons rencontré plusieurs difficultés. En effet, les intercalaires fabriqués précédemment (Chapitre 5) ne permettaient pas d'obtenir des vitrages concluants. Il a donc été nécessaire de développer une nouvelle méthode pour le laminage des verres. Nous avons alors pressé à chaud les verres, les feuilles de co-PVB et le nouveau composite simultanément. La méthode a été concluante et nous avons pu tester plusieurs composites entre les feuilles de co-PVB. Les résultats sont prometteurs pour plusieurs de ces composites.

En effet, dans un premier temps, l'analyse thermogravimétrique ainsi que les essais mécaniques ont montré divers avantages. Tout d'abord, la TGA nous a permis d'observer que le PVA apportait une amélioration de la température de dégradation aux composites, ce qui était une caractéristique intéressante pour les applications liées au bâtiment ou encore aux protections contre les explosions incendiaires. Par la suite, les essais mécaniques ont démontré que la nanocellulose ainsi que ces composites apportaient une force supplémentaire par rapport au co-PVB malgré une perte en élasticité. Une fois les films analysés, ces derniers ont été laminés entre des verres et des feuilles de co-PVB.

Dans un second temps, nous avons étudié la flexion en trois points et la transmission de lumière des vitrages. La flexion en trois points, nous a permis de déterminer les meilleures « recettes » pour la résistance des vitrages de sécurité fabriqués. Nous avons pu déterminer que nanocellulose et NanoPVA₅₀ étaient les meilleurs candidats pour la suite du projet puisqu'ils nous permettaient d'avoir des résultats proches de ceux du co-PVB en charge à la rupture et en transmission de lumière.

Dans le prochain chapitre, nous allons donc voir comment nous avons fabriqué des vitres « grands formats » ($30 \times 30 \text{ cm}^2$) pour les essais dynamiques ainsi que les résultats que nous avons obtenus avec les composites nanocellulose et NanoPVA₅₀.

Chapitre 7 - Essais dynamiques sur les vitrages de sécurité

Dans ce dernier chapitre, nous allons voir deux tests dynamiques que nous avons effectués sur les vitrages de sécurité, de format $30 \times 30 \text{ cm}^2$, ayant pour but de prouver leur efficacité en situation réelle. Dans un premier temps, un test par puits de chute a été fait permettant de déterminer une valeur de résistance de ces dernières et de conserver les deux meilleurs protocoles de fabrication. Dans un second temps, nous avons effectué les essais balistiques sur les meilleurs vitrages ainsi que le témoin. Cette dernière étude est purement qualitative, la production de masse n'ayant pas pu être faite.

7.1 Passage des vitres $10 \times 10 \text{ cm}^2$ aux vitres $30 \times 30 \text{ cm}^2$

Le passage aux vitrages de $30 \times 30 \text{ cm}^2$ a pu être effectué lorsque le défi lié à la fabrication des films de cellulose de cette dimension a été relevé. Pour arriver à notre but, de nombreux essais ont été effectués. Les conditions retenues se résument à verser les solutions de cellulose (TOCgel ou nanocellulose) dans des barquettes en aluminium de grandes dimensions (avec des ondulations sur la surface). De plus, pour obtenir un film de nanocellulose non rétracté, il a été déterminé que la cellulose devait être fortement cisailée à l'IKA. Une modification du protocole établi en section 4.1.3 a donc été nécessaire. En effet, nous avons passé la solution de TOCgel deux fois à l'IKA durant deux heures. De plus, le TOCgel devait être dilué avant le passage dans l'IKA et non avant la centrifugation. Par la suite, cette solution a été centrifugée à 13 000 rpm durant 20 minutes. Un litre de solution de nanocellulose est nécessaire pour obtenir un film solide. Pour le TOCgel, une solution d'un litre a été faite avec 400 g de gel humide. Sur la Figure 7.1 nous pouvons observer un grand film de nanocellulose.

Une fois les films grands formats fabriqués, nous avons pu transposer la méthode établie pour la fabrication des vitres $10 \times 10 \text{ cm}^2$ aux vitres $30 \times 30 \text{ cm}^2$. Les résultats ont été très encourageants puisque, comme nous pouvons le voir sur la Figure 7.2 nous avons obtenu une transparence équivalente au co-PVB ainsi qu'un trouble presque inexistant. Il est à noter que ces affirmations sont faites sur les parties où le laminage a été satisfaisant. En effet, nous pouvons aussi remarquer que le pressage n'est pas homogène.

Plusieurs facteurs peuvent en être la cause : la méthode de laminage ou un manque de traitement du verre, ce dernier en ayant subi aucun. Toutefois, ce problème pourra potentiellement être corrigé si les vitres sont fabriquées selon les conditions industrielles mentionnées dans le Chapitre 3.



Figure 7.1 : Film de nanocellulose grand format pour les vitres 30 x 30 cm².

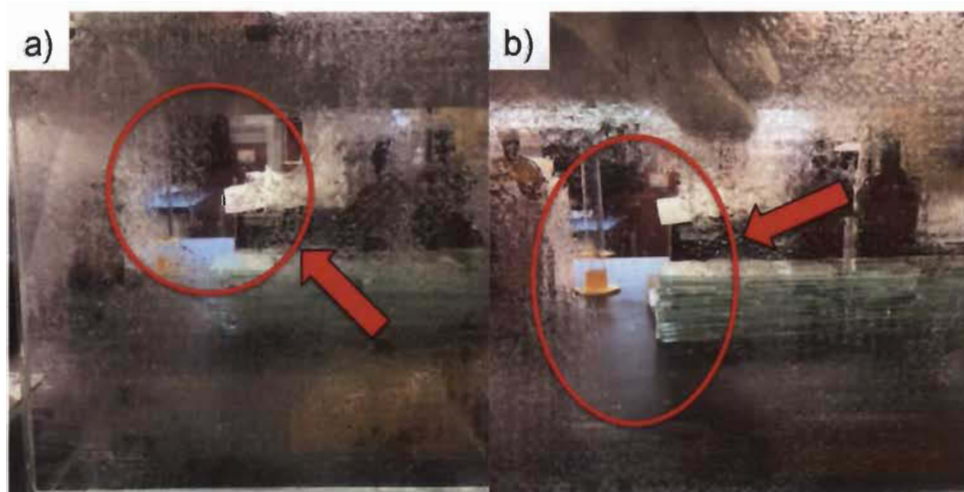


Figure 7.2 : Observation visuelle du trouble pour une vitre avec a) co-PVB/nanocellulose/co-PVB et b) co-PVB/co-PVB/co-PVB.

Les vitres 30 x 30 cm² étant fabriquées, nous avons pu effectuer les essais mécaniques dynamiques tels que les essais par puits de chute et les tirs balistiques que nous détaillerons dans la suite du chapitre.

7.2 Puits de chute

Le choix du puits de chute comme premier test dynamique est dû, tout d'abord, à la facilité d'accès de cette analyse puis, à la possibilité d'effectuer une étude rapide du comportement des vitrages sous l'effet d'un impact à vitesse continue. De plus, nous avons utilisé les résultats pour extraire les deux méthodes les plus intéressantes parmi les quatre que nous avons développées pour nos intercalaires. Il est à noter que notre étude reste préliminaire puisqu'un unique essai a pu être fait par type d'intercalaire. Sur la Figure 7.3 nous pouvons remarquer que le premier pic qui se situe autour de 0,53 ms, pour tous les laminés de verre, correspond à la cassure de la première vitre. Le second pic vers 0,63 ms correspond à l'intercalaire et le dernier pic entre 0,68 et 0,73 ms correspond à la seconde vitre. Nous allons nous intéresser plus particulièrement au second pic qui est associé à l'intercalaire. Ces résultats montrent bien que nous avons un vitrage multicouche capable donc d'absorber mieux l'énergie qu'un verre monocouche.

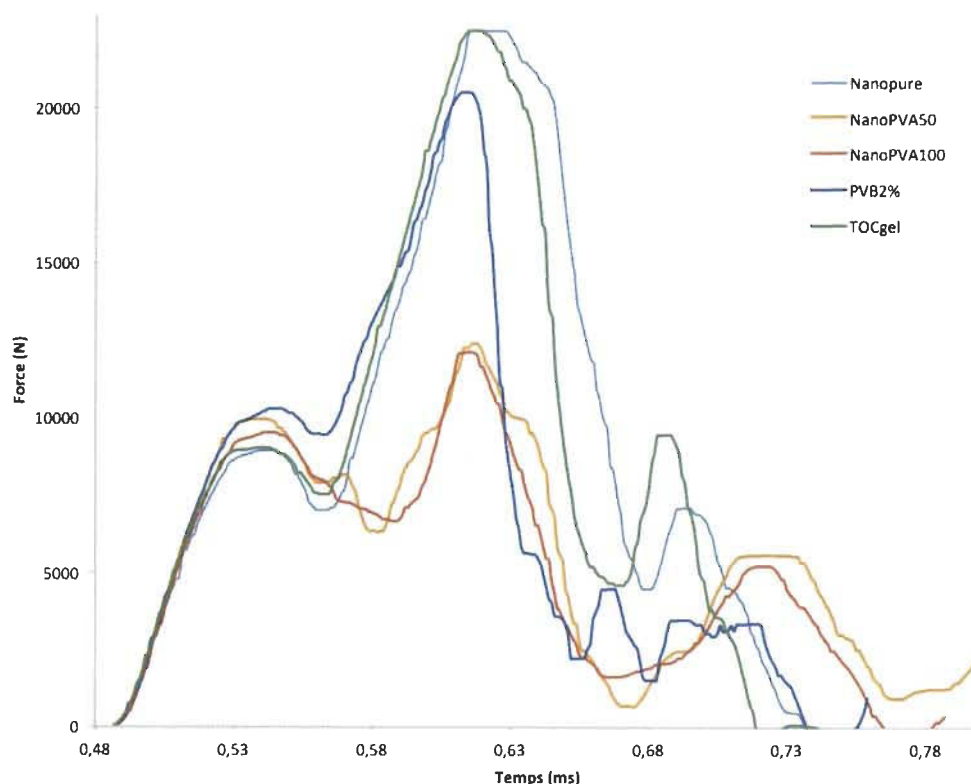


Figure 7.3 : Données expérimentales des essais par puits de chute pour les vitres 30 x 30 cm² avec l'échantillon témoin et les composites.

Dans un premier temps, nous pouvons observer que le vitrage composé uniquement d'intercalaires de PVB a besoin de 20 000 N pour briser. Ce vitrage est notre témoin pour les vitres avec composites à base de cellulose. Dans un second temps, nous verrons deux groupes de pics : un groupe avec les intercalaires à base de cellulose (nanocellulose et TOCgel) et un groupe avec les intercalaires composés du mélange nanocellulose/PVA. L'étude des pics, nous permet de remarquer que les résultats les plus prometteurs sont ceux obtenus avec la nanocellulose pure et le TOCgel (force autour de 22 000 N, limite de l'appareil utilisé). Lors de ce test par puits de chute, toutes les vitres ont brisé, résultat attendu aux vues du type d'impact réalisé. De ce fait, nous nous sommes intéressés à la force nécessaire de l'appareil pour briser ces dernières.

Il est à noter que la nanocellulose pure est plus avantageuse que le TOCgel du point de vue de la masse surfacique, toutefois celle-ci requiert plus de traitement mécanique. En ce qui concerne les résultats, les deux vitres avec intercalaire nanocellulose/PVA ont eu besoin d'une force de 11 000 N pour se briser. Ce résultat est deux fois plus faible que la vitre avec PVB uniquement et au moins deux fois plus faible que les intercalaires nanocellulose et TOCgel. Ce dernier résultat peut s'expliquer par le fait que le PVA fusionne moins avec le PVB que la cellulose lors du pressage à chaud, ce qui fournit un intercalaire moins fort et moins adhérent aux vitres. De plus, la haute énergie obtenue par les assemblages avec cellulose montre que l'ajout de fibres naturelles dans des vitrages multicouches améliore l'absorption de l'énergie. Ce résultat est cohérent puisque les fibres s'agencent de manière croisée ce qui vient faire comme un filet et de par conséquent ralentir le passage de l'impactant.

En définitive, les analyses par puits de chute nous ont montré un avenir prometteur pour l'utilisation de cellulose dans les intercalaires des vitrages de sécurité. En effet, nous avons pu observer un gain de force de 2000 N par rapport au PVB seul. De plus, nous pouvons en conclure que le PVA diminue significativement la résistance des vitrages et n'est donc pas un bon candidat dans le renfort de la cellulose pour ce type d'applications.

Cette analyse nous a permis de conserver les intercalaires nanocellulose et TOCgel pour effectuer les tirs balistiques. De plus, nous avons pu déterminer que l'énergie déployée

et fracturant les vitrages était de 227 J. Pour effectuer une analyse comparative, nous allons maintenant discuter les résultats des tirs balistiques.

7.3 Essais par tirs balistiques à 1,55 m de la cible

Dans cette section, nous étudierons les essais balistiques après une introduction des notions balistique ainsi qu'une présentation des techniques d'analyses balistiques. En ce qui concerne l'analyse des impacts réels, la méthode utilisée a été une méthode empirique. En effet, comme nous l'avons vu dans la section 4.4.2.3, pour pouvoir effectuer une comparaison qualitative avec le peu d'échantillons que nous possédions, il a été nécessaire de fixer l'arme (.38 spécial) et le type de munition (Blazer Brass™ .38 spécial 125 FMJ, *Full Metal Jacket*). Le seul paramètre variable a donc été la masse de poudre permettant de faire varier l'énergie libérée par le projectile à la bouche du canon. Une fois le tir effectué sur l'échantillon, peu de données quantitatives sont disponibles. Une vidéo est récupérée permettant d'apprécier au ralenti le phénomène produit sur la vitre. Toutefois, pour caractériser les vitrages, il est essentiel d'étudier des paramètres. Deux mesures ont pu être observées : la mesure du cône de fracture et de la profondeur de déformation. Ensuite, il est possible, grâce aux tests statiques (tests de traction sur le matériau avec la contrainte d'élasticité) et aux tests dynamiques (essais balistiques) de calculer le coefficient de Johnson, coefficient identifiant la déformation d'un matériau.

7.3.1 Quelques notions de balistique

Pour étudier les essais balistiques, nous allons voir quelques notions permettant d'appréhender cette analyse. En effet, nous verrons dans un premier temps les 4 types de balistique existante et plus particulièrement la balistique terminale qui sera le sujet de notre étude. Dans un second temps, nous montrerons brièvement quelques exemples de protections balistiques pour enfin décrire les essais balistiques.

La balistique est la science qui étudie les mouvements des corps lancés dans l'espace, et plus spécialement des projectiles de guerre [160]. Galilée (1564-1642) a été le premier physicien contemporain à décrire le mouvement des projectiles le plus justement. Il a

démontré qu'il était possible de comprendre ce mouvement en analysant ses composantes horizontales et verticales séparément [161].

Il est possible de distinguer 4 sortes de balistiques : la balistique intérieure, la balistique intermédiaire, la balistique extérieure et la balistique terminale ou de but (appelée aussi lésionnelle lorsque la cible est un corps organique). La balistique intérieure correspond à l'identification du comportement du projectile à l'intérieur de l'arme soit au moment de la frappe du percuteur sur la capsule d'amorçage à la sortie du projectile du canon. L'étude ciblera dans ce cas la pression du doigt sur la détente, la percussion, le départ du coup de feu, l'inflammation de la charge ou encore la montée en pression (Figure 7.4) [162].

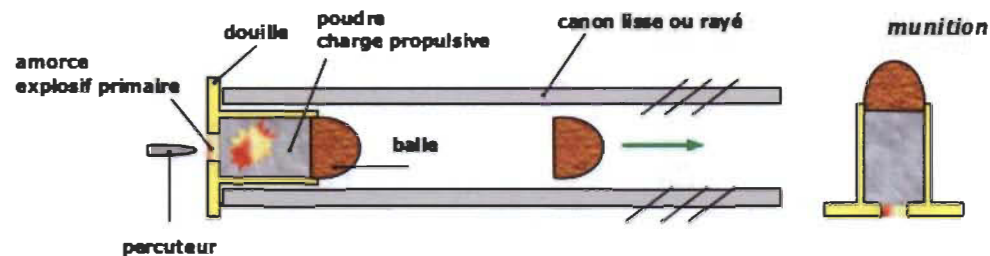


Figure 7.4 : Fonctionnement d'une arme à feu : ce qui se passe dans le canon [163].

La balistique intermédiaire, elle, amène à l'analyse du comportement du projectile durant sa propulsion dans le canon jusqu'à sa mise en vol balistique sous l'influence des gaz. Outre la rotation gyroscopique du projectile obtenue mécaniquement dans un canon rayé, cette phase permet surtout de comprendre l'influence des gaz lors du départ du coup de feu. Alors que la quasi-totalité des gaz de propulsion créés par la déflagration plus ou moins totale de la poudre de la munition provoque l'éjection du projectile hors du canon, une colonne d'air y est repoussée à l'avant de la balle. À la sortie du projectile du canon, les gaz créés par la poudre plus ou moins consommée de la munition se dilatent en sortie de bouche et peuvent même dépasser le projectile, créant une onde sur une courte distance s'ajoutant à l'onde de choc pour un projectile supersonique (Figure 7.5) [164].



Figure 7.5 : Comportement des gaz lors de la sortie d'un projectile [164].

La balistique extérieure est l'étude des phénomènes se déroulant sur le projectile tout au long de la trajectoire. Il existe deux forces principales : le poids du projectile et la résistance à l'air [133]. Lors d'une telle étude, des données à posséder sont essentielles :

- Sur la trajectoire : un point, une vitesse et une direction de vol ;
- Sur le projectile : sa masse et sa forme ;
- Sur l'environnement : la densité de l'air, la vitesse et la direction du vent au moment du tir.

Ces données sont nécessaires en tous points de la trajectoire.

Enfin, la balistique de but est l'analyse de l'impact sur un matériau dur (balistique terminale) ou sur un corps organique (balistique lésionnelle). L'impact se produit dans un temps très court impliquant de très grandes forces, pressions et températures. Les propriétés mécaniques des matériaux vont donc jouer un rôle important dans la déformation de la cible, du projectile ou des deux [133]. Dans la section suivante, nous allons détailler la balistique terminale qui sera celle étudiée lors de notre projet.

7.3.2 La balistique terminale

Il existe trois mouvements angulaires fondamentaux de l'impactant (Figure 7.6) :

- Le lacet correspond à l'angle entre l'axe du projectile et le vecteur vitesse ;
- L'angle oblique est le mouvement angulaire autour de l'axe horizontal perpendiculaire à la direction de déplacement ;
- L'angle de trajectoire définit la dernière rotation autour de l'axe de symétrie du projectile [165].

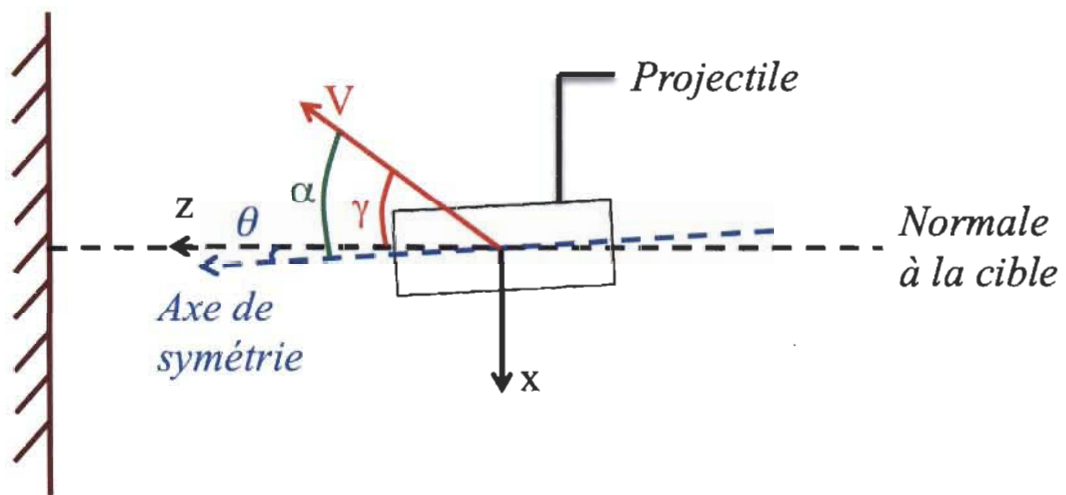


Figure 7.6 : Définition de l'angle de lacet α , l'angle oblique γ , et l'angle de trajectoire θ .

Plusieurs paramètres affectent la capacité balistique en cible tels que la géométrie du projectile, sa densité et sa dureté ainsi que les propriétés intrinsèques du matériau, densité/résistance, ductilité, microstructure et épaisseur ou encore les conditions d'impact avec la vitesse d'impact, l'angle d'impact et l'état du contact projectile/matériau. La possibilité de perforation est renforcée si le projectile possède une forte densité et une énergie cinétique élevée. C'est dans ce but que le matériau blindé doit posséder une contrainte à la rupture élevée tout en possédant une bonne élasticité, propriété permettant la résistance à la perforation par absorption de l'énergie [166].

Pour étudier le comportement d'un matériau sous l'impact d'un projectile, nous nous intéresserons particulièrement à l'impact d'un projectile dans le verre. Dans ce cas, le paramètre le plus important à prendre en compte est la densité d'énergie (ED) du projectile sur la surface de contact en J/mm² qui équivaut à :

$$ED = \frac{\text{Énergie}}{\text{Superficie d'impact}} = \frac{1}{2} \frac{m v^2}{A} = \frac{1}{2} q v^2 \quad \text{Équation 7.1}$$

m = masse du projectile (kg)

v = vitesse du projectile (m/s)

q = masse par unité de section (kg/m²)

A = superficie d'impact (m²)

Si ce modèle est valable pour tous types de matériaux (métaux, bois, sable, terre, etc.), une attention particulière doit être portée aux matériaux vitreux, pour lesquels une partie de l'énergie ED est transférée sous forme d'onde de fractures. Dans ce cas, la cassure (lignes de fracture) participe aux propriétés de perforation. Le projectile rencontre uniquement du verre brisé puisque ces lignes se propagent à plus grande vitesse (plusieurs milliers de m/s) que le projectile, c'est-à-dire que les lignes de fracture apparaissent dès lors que la pointe du projectile atteint la cible (Figure 7.7). Ce phénomène réduit fortement le pouvoir d'arrêt du verre, mais peut être compensé en multipliant les interfaces de dispersion d'énergie en fabriquant des couches multiples de verre et en ajoutant des feuilles de plastiques intercalaires. En définitive, pour le verre, la profondeur de pénétration n'est pas déterminée par la densité d'énergie mais par l'énergie transmise au point d'impact des différentes interfaces. Effectivement, les matériaux non vitreux sont perforés après impact et la densité d'énergie peut être déterminée puisque celle-ci dépend de la capacité de perforation. Par contre, en ce qui concerne les matériaux vitreux, l'énergie transmise au point d'impact est nécessaire puisque la perforation est faite avant même que le projectile soit ressorti [130,167]. Parallèlement, il a été montré que la stratification de fibres naturelles avec des fibres synthétiques dans le cas de matériaux composites améliorerait les performances, en terme d'impact balistique, propriétés intéressantes en ce qui concerne les intercalaires [168].

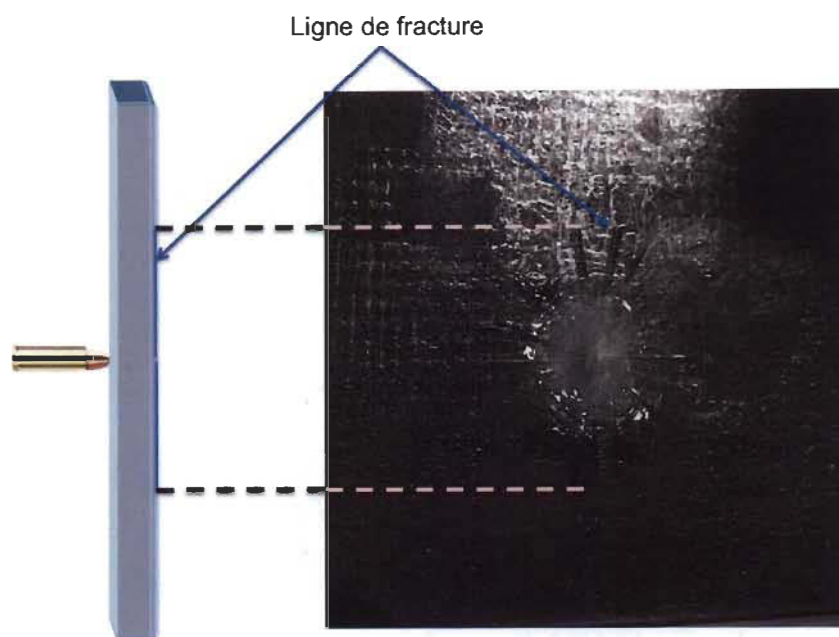


Figure 7.7 : Représentation des lignes de fracture obtenues lors de l'impact d'un projectile.

Pour étudier la perforation des matériaux, trois modèles s'offrent à nous : le modèle de l'emporte-pièce, le modèle d'extrusion et le tir à travers les couches fines. Le modèle à l'emporte-pièce est utilisé dans le cas où une très faible déformation se produit lors de la perforation. Il est considéré que le projectile détache une couche ou un bouchon. Le modèle d'extrusion, lui, est utilisé pour étudier la balistique terminale dans une cible déformable telle que du plastique. Il est supposé que le projectile repousse le matériau lors de la perforation. Ce modèle peut être utilisé pour la plupart des matériaux durs déformables. Enfin, le tir à travers les couches fines est utilisé pour l'étude des cibles dures [162]. Lors de notre projet, nous analyserons le tir à travers les couches fines notamment en étudiant le cône de fracture correspondant au plus grand diamètre des fractures concentriques, et la profondeur de pénétration correspondant à la déformation du vitrage sous l'onde de choc du projectile.

Puisque l'énergie est libérée en cible, mais la densité d'énergie ED est non constante, elle varie selon la déformation du projectile en cible, elle est fonction des duretés et formes relatives de l'impactant et de l'impacté. Pour déterminer l'efficacité d'un

matériau face à un projectile, il est donc nécessaire d'effectuer des tests puisque chaque matériau réagit différemment à cet impact.

7.3.3 Les protections balistiques individuelles

Il existe de nombreuses protections balistiques individuelles qui peuvent être classées selon le type de protection, le type de produits utilisés, la fabrication, les mécanismes d'arrêt, la méthode d'évaluation ou encore les normes. Si nous observons celles-ci selon le type de protection, nous retrouvons les protections souples avec les gilets pare-balles, les gilets pare-éclats et les bavettes de casques, les protections dures telles que les casques, les plaques de renfort, les boucliers, les visières et les protections articulées. En classant ces dernières selon le type de produits (Figure 7.8), nous obtenons deux catégories :

- Les protections à fibres synthétiques chimiques comme le polyamide 6-6 (Nylon), la para-aramide (Kevlar®, Twaron®), le polyéthylène (Dyneema®, Spectra®) ou le poly-p-phénylène benzobisoxazole noté PBO (Zylon®) ;
- Les protections à fibres naturelles minérales telles que les aciers et les céramiques techniques comme le verre textile (Verre E, R, S ou le Twintex®) [169].



Figure 7.8 : Types de produits pour les protections balistiques individuelles.

De plus, les fibres peuvent être tissées ou non tissées et les fibres minérales naturelles peuvent à nouveau être classées. Pour chacune des catégories, il existe des méthodes de fabrication différentes. Une multitude de procédés est possible. Nous allons simplement montrer un exemple qui illustre bien que chaque procédé de fabrication permet d'obtenir un produit avec une spécificité recherchée. Par exemple, dans les céramiques techniques, il est possible d'obtenir des carreaux, des plaques ou des nodules. Chacun possède ses avantages. Les carreaux permettent de réaliser de nombreuses formes, les plaques amènent une double courbure et sont plus solides que les carreaux, les nodules, pour eux, toutes les formes sont réalisables et ils résistent à de multi-impacts. Bien évidemment chaque produit possède ses inconvénients. Les carreaux sont à simple courbure, à chaque impact au minimum un carreau est détruit et les jointures sont faibles. Lors d'impact sur les plaques, des fissures sont observables et les nodules ont une surface discontinue et résistent mal aux munitions ordinaires [164].

En définitive, il existe de nombreux types de protections balistiques individuelles, toutefois pour n'importe laquelle d'entre-elles il est nécessaire d'effectuer des essais réels pour confirmer sa résistance à l'impact. Dans la prochaine section, nous allons voir les essais balistiques que nous avons effectués sur nos vitrages.

7.3.4 Les essais balistiques

Les essais balistiques sont effectués selon des normes. Celles-ci varient selon les pays et selon le domaine d'application. Dans notre cas, une vitre d'au moins 12" x 12" (30 x 30 cm²) sera utilisée et un seul tir par vitre sera réalisé. Lorsqu'un seul tir est nécessaire, il est fait au centre de la vitre ; par contre si la norme impose 3 tirs, ces derniers seront sous forme de triangle (Figure 7.9).

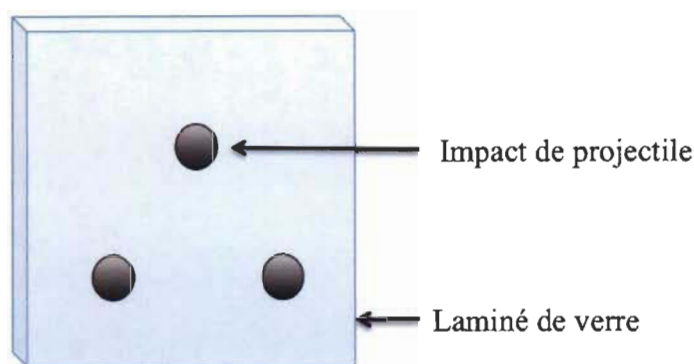


Figure 7.9 : Schéma théorique de trois tirs effectués sur un laminé de verre.

Si la vitre résiste au nombre de tirs défini alors elle sera du niveau correspondant à la norme. Dans le Tableau 3.4 nous pouvons observer les normes UL752 mises en place pour le Canada [122]. Ce dernier montre que les essais balistiques diffèrent selon l'arme utilisée ainsi que les munitions. De plus, selon le niveau de résistance souhaité de la vitre, le nombre de tirs sera plus ou moins important pour une même arme. Par exemple, si une vitre résiste à un unique tir de fusil à pompe de 7,62 mm avec des balles blindées alors celle-ci aura une classe de résistance de niveau 5. Si par contre, cette même vitre résiste à 5 tirs de cette même arme alors elle sera de niveau 8. Ce niveau de résistance est aussi fonction de la puissance de l'arme utilisée. Une résistance à 3 tirs d'un .357 magnum avec un projectile de 158 grains classera la vitre au niveau 2 alors qu'une résistance à 3 tirs de .44 magnum avec un projectile de 240 grains amènera un classement de niveau 3 à la vitre.

Toutefois d'autres essais représentant des tests balistiques peuvent être effectués et d'autres normes peuvent être utilisées. Jingjing et son équipe ont étudié les fissures radiales et circulaires obtenues suite à un impact. Pour ce faire, ils ont fait un montage

permettant de convertir la force et de simuler un impact. Ces essais ont été effectués sur divers échantillons où l'épaisseur de l'intercalaire variait [125].



Figure 7.10 : Exemple d'essais balistiques effectués selon les normes européennes [170].

Un autre groupe de chercheurs a réalisé les tests balistiques sur des vitrages sodocalciques renforcés. Leurs essais balistiques ont été faits selon la norme NIJ-STD-0108.01 (*National Institute of Justice*, Institut National de la Justice) [171]. Venkatanarayanan et Joseph Stanley ont eux aussi effectué une étude de la réponse à l'impact de laminés de verre renforcés par un nanocomposite. Pour étudier ce phénomène, ils ont utilisé la norme ASTM E 756-06 pour les tirs [172].

Le plus important pour les essais balistiques est de fixer la norme à utiliser pour ces derniers. Par la suite, les impacts sont observés pour déterminer le niveau de résistance. Pour notre projet, la fabrication de masse n'étant pas possible au laboratoire, nous avons dû adapter les tests. En effet, il a été nécessaire de « viser juste » en ce qui concerne la méthodologie à adopter. Nous avons donc choisi d'effectuer un unique tir par vitrage et d'avancer pas à pas. Ce tir sera fait à l'aide d'un .38 spécial chargé avec des munitions Munition Blazer Brass™ .38 spécial 125 Full Metal Jacket situé à une distance de 1,55 m. Le choix de cette munition a été motivé car elle est à énergie variable. Les énergies à la bouche du canon varient de 216 J à 643 J. L'énergie maximale établie est due à la limite de poudre que nous pouvions ajouter dans le projectile. L'énergie de base

a été fixée en se basant sur les résultats obtenus par le puits de chute et le premier tir a été fait sur une vitre témoin (uniquement co-PVB). Par la suite, nous avons augmenté l'énergie des projectiles en observant si ceux-ci perforaient la vitre ou non. Si la vitre n'était pas perforée, nous ajoutions 0,5 grains dans le projectile du manufacturier.

Cette section sur les essais balistiques clôt le dernier domaine de notre projet que nous allons devoir mettre en commun avec la cellulose et les polymères. En effet, lors de notre projet nous avons fabriqué des nanocomposites à partir de cellulose et d'un copolymère thermoplastique : le PVB. Par la suite, ces nanocomposites ont été analysés chimiquement pour confirmer la présence des deux entités et physiquement pour démontrer l'amélioration des propriétés par rapport au PVB seul. Enfin, nous avons établi la résistance de nos vitrages par rapport au témoin grâce au puits de chute et nous allons étudier maintenant les tirs par arme à feu pour observer le comportement des vitrages en situation réelle. Cette étude fera l'objet de l'analyse du cône de fracture et de la profondeur de perforation ainsi que du facteur d'endommagement de Johnson.

7.3.5 Cône de fracture et profondeur de déformation

Le puits de chute a permis de connaître l'énergie minimale, soit 226 J, que nous pouvions utiliser. Les essais balistiques ont donc commencé avec une énergie proche de 230 J. Ce premier test a été fait sur une des trois vitres témoins constituées de l'intercalaire de co-PVB. Par la suite, nous avons augmenté progressivement l'énergie cinétique, comme présenté dans le Tableau 7.1 pour déterminer l'énergie maximale de perforation des vitrages de sécurité que nous avons fabriqués. Il est à noter que les vitesses du projectile présentées sur la Figure 7.11 sont les valeurs réelles de la vitesse du projectile relevée par le lecteur de vitesse, et non calculée. Ces vitesses nous ont permis de calculer l'énergie cinétique à la bouche du canon de l'arme.

Tableau 7.1 : Données expérimentales du cône de fracture et de la profondeur de pénétration en fonction de l'énergie cinétique à la bouche du canon et de l'intercalaire utilisé.

Vitesse projectile	Énergie cinétique à la bouche du canon (J)			Cône de fracture (mm)			Profondeur de pénétration (mm)		
	PVB	Nano	TOCgel	PVB	Nano	TOCgel	PVB	Nano	TOCgel
V ₁	216 [‡]			83 [‡]			0 [‡]		
V ₂	296	299		83	83		0	0	
V ₃	427	407	457	178	102	165	12	6	7
V ₄		574	534		203	171		13	12
V ₅			643 ^{**}			165			19

[‡] Données obtenues avec un projectile .38 spécial standard.

^{**} Énergie maximale tolérée par les vitrages = énergie de perforation.

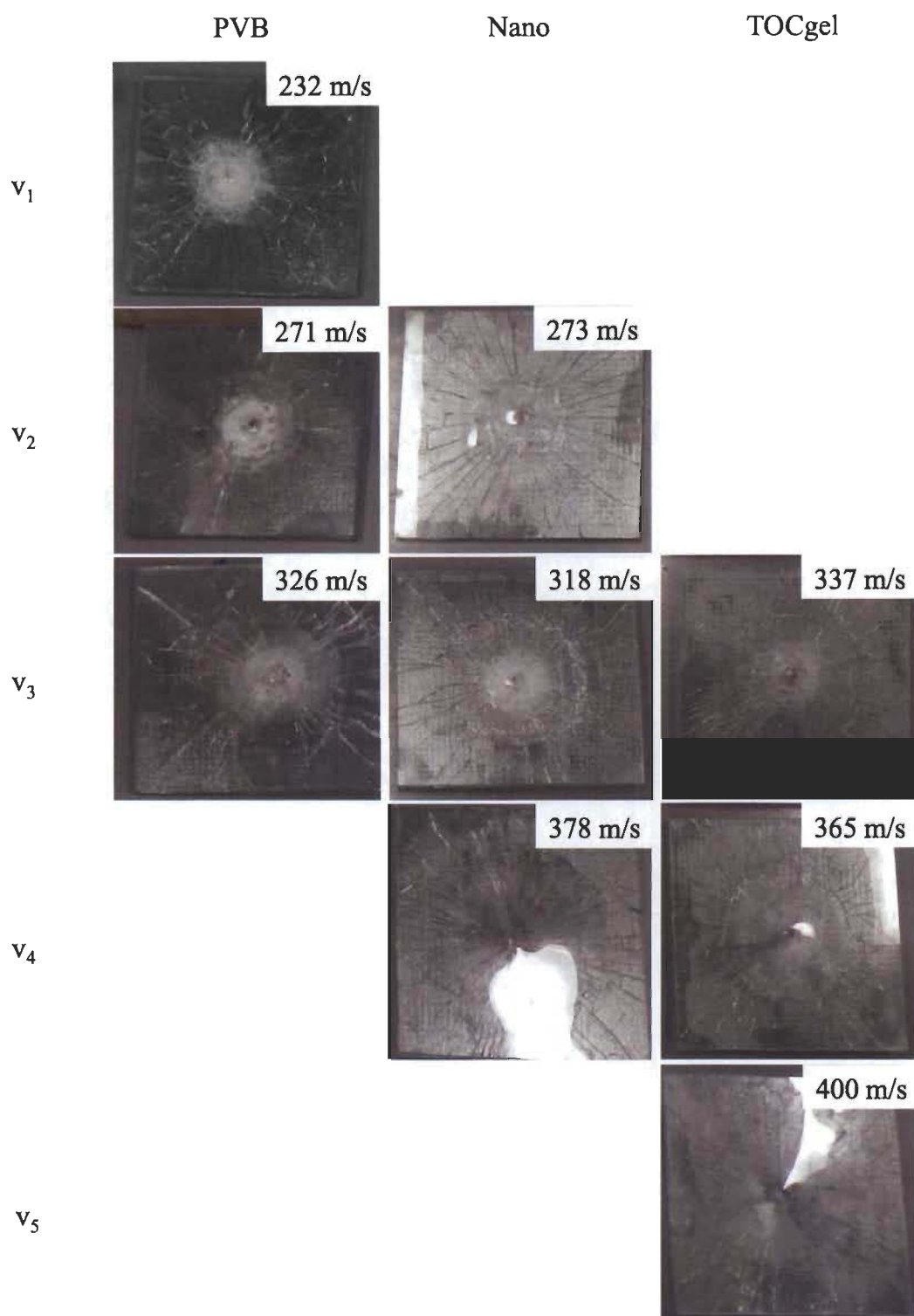


Figure 7.11 : Évolution du cône de fracture en fonction de la vitesse du projectile à la bouche du canon et de l'intercalaire utilisé.

Comme nous pouvons le remarquer dans le Tableau 7.1 et les Figures 7.13 et 7.14, nous n'avons pas été en mesure d'effectuer un tir pour chacune des énergies cinétiques utilisées. En effet, n'ayant que trois vitres par type d'intercalaire, nous avons dû faire des choix pour déterminer une énergie de perforation. Nous avons donc fait un premier tir sur une vitre PVB à la première énergie déterminée par les expériences « puits de chute » puis nous avons augmenté progressivement les énergies à la bouche du canon. Les vitrages ne brisant pas et souhaitant être en mesure de toujours avoir une comparaison des résultats, nous avons repris les tirs avec les deux dernières énergies utilisées sur l'échantillon précédent. Grâce à cette technique nous avons toujours eu un point de comparaison tout en déterminant une énergie de perforation.

En ce qui concerne les résultats de ces tests, le Tableau 7.1 montre que nous avons pu augmenter de manière significative l'énergie cinétique à la bouche du canon par rapport à la valeur établie par le puits de chute. En effet, celle-ci a été multipliée par 3 environ. Cette donnée a été très appréciée puisque cela montrait avant même la discussion des résultats que les vitrages fabriqués pouvaient trouver des applications dans les systèmes pare-balles. De plus, nous pouvons comparer les résultats obtenus avec une munition commerciale standard composée de 124 grains (marqué d'un astérisque dans le Tableau 7.1) avec une munition de même type mais plus puissante (ajout de 0,5 grains pour chaque saut d'énergie).

Maintenant, nous allons voir les deux mesures que nous avons pu effectuer sur les vitrages : le cône de fracture que nous pouvons voir sur la Figure 7.12a qui correspond au diamètre de la plus grande fracture concentrique et sur la Figure 7.12b la profondeur de pénétration qui correspond à la déformation causée par l'onde de choc du projectile lors de l'impact.

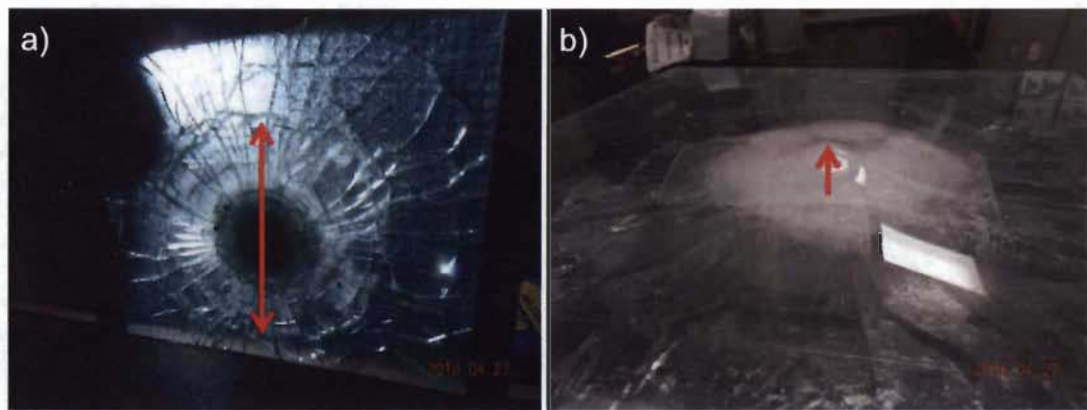


Figure 7.12 : Représentation a) du cône de fracture (diamètre de la plus grande fracture concentrique) et b) de la profondeur de pénétration d'un laminé de verre après impact.

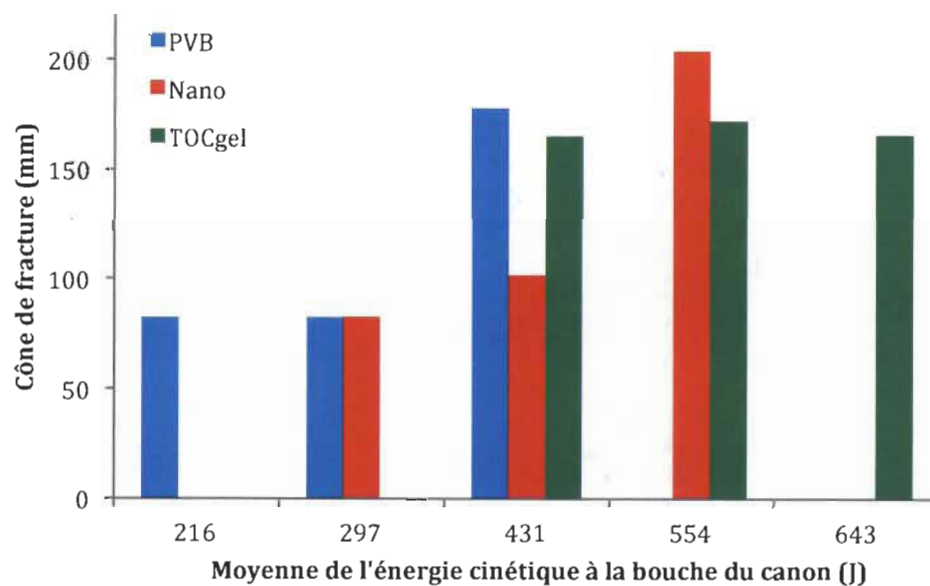


Figure 7.13 : Représentation graphique des données expérimentales du cône de fracture en fonction de l'énergie cinétique à la bouche du canon.

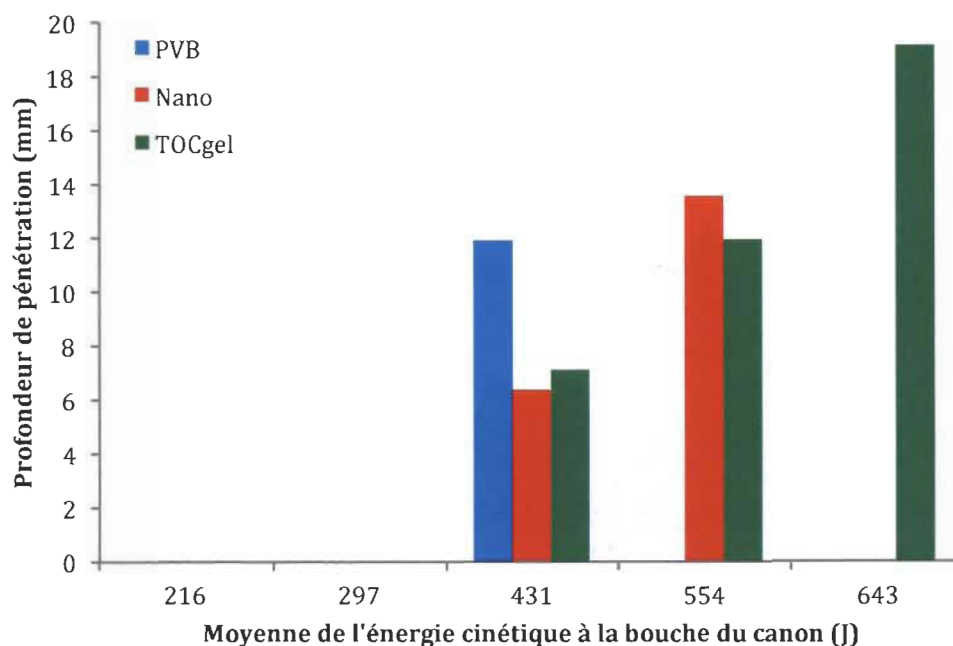


Figure 7.14 : Représentation graphique des données expérimentales de la profondeur de pénétration en fonction de l'énergie cinétique à la bouche du canon.

Les Figures 7.13 et 7.14 rapportent les résultats obtenus pour chacun des phénomènes. Sur les résultats présentés, nous pouvons remarquer dans un premier temps que pour les deux énergies les plus faibles (216 J et 295 J environ), le cône de fracture est identique et il n'y a pas de déformation après l'impact. De plus, lors des expériences, nous avons pu remarquer au niveau des intercalaires, que le projectile était entièrement détérioré. En effet, le projectile sous forme de fragments était visible entre le verre et l'intercalaire. Ce résultat montre que le vitrage fabriqué stoppe correctement les projectiles. En ce qui concerne les énergies autour de 430 J, énergie utilisée sur les 3 échantillons, nous observons un cône de fracture pour le PVB, la nano et le TOCgel respectivement de 177 mm, 102 mm et 165 mm ainsi qu'une profondeur de déformation de, respectivement, 12 mm, 6 mm et 7 mm environ. Ces résultats nous permettent de remarquer que pour une énergie similaire, le cône de fracture des vitrages avec nanocellulose est plus faible que celui avec PVB ou TOCgel. Ce résultat est intéressant puisque un cône de fracture petit traduit un bon pouvoir d'arrêt du matériau. De même, à cette valeur d'énergie, la profondeur de déformation est presque deux fois plus faible pour l'intercalaire de nanocellulose et de TOCgel. Comme pour le cône de fracture, plus la profondeur de

déformation est faible plus le matériau stoppe rapidement le projectile ce qui traduit un meilleur pouvoir d'arrêt.

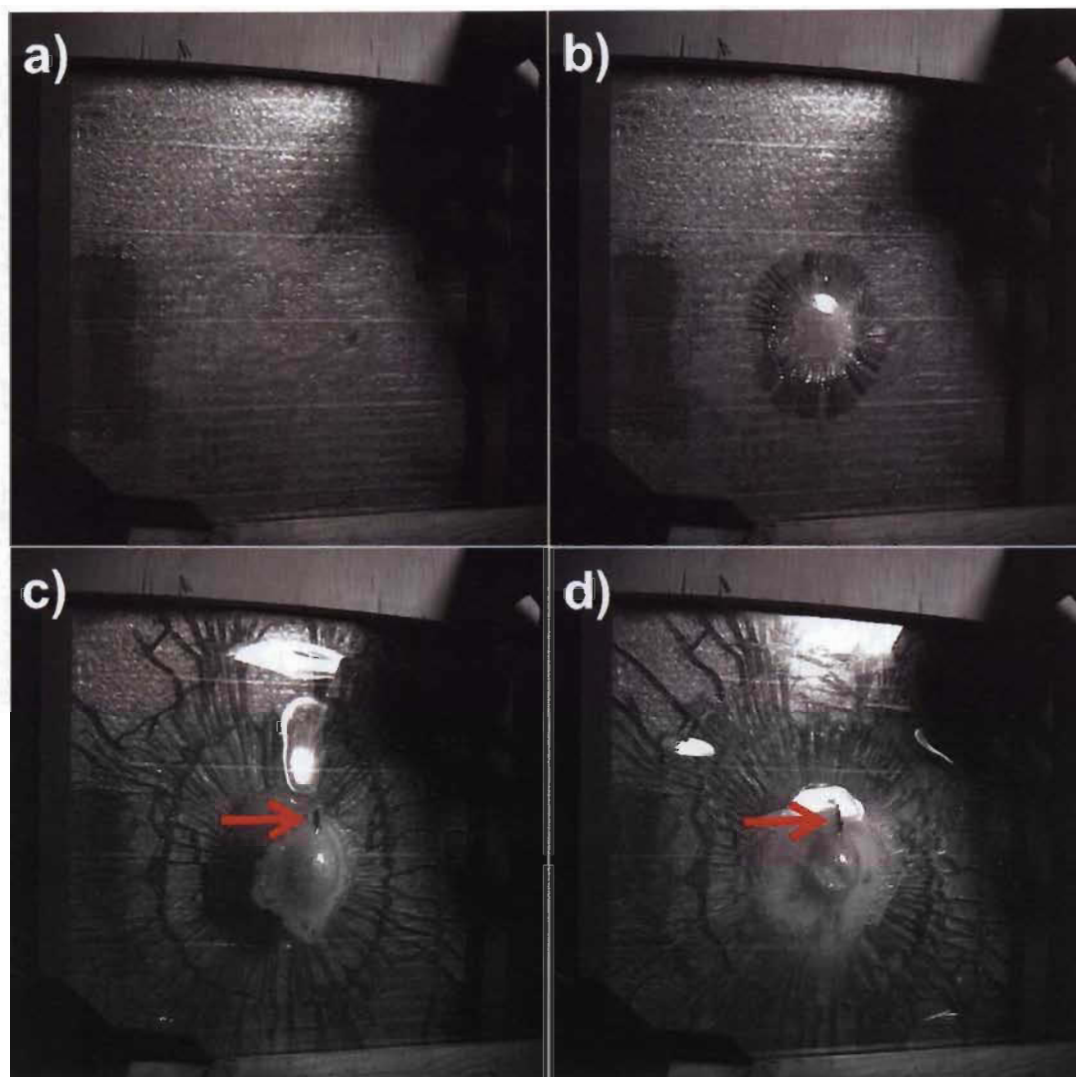


Figure 7.15 : Laminés de verre avec intercalaire de TOCgel (a) avant impact, (b) au moment de l'impact, (c) lors de la déformation maximale et (d) avec la déformation finale pour une énergie à la bouche du canon de 650 J environ.

Si nous regardons maintenant une énergie plus importante soit de 574 J environ pour l'intercalaire nanocellulose et 534 J environ pour le TOCgel, nous remarquons un cône de fracture respectivement de 203 mm et 172 mm. Étant donné l'écart des énergies, nous pouvons considérer que les cônes de fractures sont équivalents. Une conclusion

identique est déduite pour la profondeur de déformation. Pour ce résultat, deux hypothèses sont envisageables. Premièrement, il est possible qu'à partir d'une certaine énergie, le type de cellulose ne permet pas d'observer une absorption d'énergie très différente. Une seconde hypothèse serait que l'énergie importante arrivant sur la vitre chauffe trop la cellulose et la dégrade lors de la pénétration, ce qui entraînerait une diminution de sa résistance. En effet, nous avons observé du plomb fondu venant du projectile dans le vitrage. La température de fusion du plomb ($T_{\text{fusion}} = 328\text{ °C}$) étant supérieure à la première température de dégradation de la cellulose, nous avons pu supposer que la cellulose était dégradée. Pour le dernier échantillon, le but était de trouver une énergie limite à la résistance des vitres soit une énergie de perforation. Nous avons donc pris environ 650 J et nous avons observé l'impact.

Sur la Figure 7.15, nous pouvons voir une déchirure de l'intercalaire ainsi qu'un bout du projectile qui a traversé la vitre (flèche rouge). De plus, ce résultat de perforation est appuyé par la mesure de la profondeur de déformation (19 mm) qui est presque le double de celle obtenue pour une énergie autour de 365 J (12 mm). Enfin, lors de l'expérimentation, si nous comparions le projectile dans la vitre co-PVB avec la plus faible énergie et ce projectile, nous pouvions clairement remarquer que lors du premier test le projectile a été détérioré tandis que lors de cet essai, le projectile a fait seulement des éclats. De plus, ce dernier est arrivé avec une énergie dégageant une telle chaleur que le plomb était fondu et clairement visible dans le vitrage.

Tableau 7.2 : Énergie cinétique à la bouche du canon (J) de différents projectiles en fonction du type d'arme [173].

Type of weapon	Cartridge	Projectile Weight (grains/grams)	Muzzle Velocity (feet per second)	Muzzle Energy (foot-pounds)	Muzzle Velocity (meters per second)	Muzzle Energy (joules)
Handgun	.22 Long Rifle	40 / 2.59	1,085	105	330.7	142.4
"	.25 ACP	50 / 3.24	760	64	231.6	86.8
"	.32 ACP	71 / 4.60	905	129	275.8	174.9
"	.380 ACP	88 / 5.70	990	191	301.8	259.0
"	9mm. Parabellum (standard pressure)	115 / 7.45	1,155	341	352.0	462.3
"	9mm. Parabellum ("+P" or high pressure)	127 / 8.23	1,250	441	381.0	597.9
"	.38 Special (standard pressure)	125 / 8.10	800	178	243.8	241.3
"	.38 Special ("+P" or high pressure)	125 / 8.10	945	248	288.0	336.2
"	.357 Magnum	125 / 8.10	1,450	583	442.0	790.4
"	.40 Smith & Wesson	165 / 10.69	1,140	476	347.5	645.4
"	.44 Special	200 / 12.96	870	336	265.2	455.6
"	.44 Magnum	240 / 15.55	1,180	741	359.7	1,004.7
"	.45 ACP (standard pressure)	230 / 14.90	835	356	254.5	482.7
"	.45 ACP ("+P" or high pressure)	230 / 14.90	990	501	301.8	679.3
"	.45 Colt	225 / 14.58	920	423	280.4	573.6
Shotgun	20 gauge, 2 1/4" #3 buckshot	468 / 30.33	1,220	1,547	371.9	2,097.4
"	20 gauge, 2 1/4" 3/4-oz. slug	328 / 21.25	1,476	1,587	449.9	2,151.7
"	12 gauge, 2 1/4" 00 buckshot	484 / 31.36	1,325	1,887	403.9	2,558.4
"	12 gauge, 2 1/4" 1-oz. slug	437 / 28.32	1,600	2,491	487.7	3,377.3
Rifle	223 Remington (5.56x45mm. NATO)	55 / 3.56	3,240	1,282	987.6	1,738.2
"	.30-30 Winchester	150 / 9.72	2,390	1,902	728.5	2,578.8
"	.308 Winchester (7.62x51mm. NATO)	180 / 11.66	2,620	2,743	798.6	3,719.0
"	.30-06 Springfield	180 / 11.66	2,700	2,913	823.0	3,949.5

Enfin, le Tableau 7.2 montre l'énergie cinétique à la bouche du canon de projectiles de plusieurs armes à feu de types armes de poing, fusils à pompe et fusils. Le Tableau 7.2 nous permet de supposer que nos vitrages peuvent probablement résister à une grande variété d'armes de poing telles que le .22 Long Rifle (142 J), le 9 mm Parabellum (462 J à pression standard et 598 J à haute pression), le .45 ACP à pression standard (483 J) ou encore le .40 Smith & Wesson (645 J). Toutefois, nous pouvons aisément supposer qu'en multipliant les couches de verre, nous aurions des verres résistants à des projectiles plus puissants mais ces hypothèses seraient à confirmer par des expérimentations. En définitive, en combinant les données des Tableaux 3.4 et 7.2, nous pouvons présumer que nos vitrages pourraient être à la classe de niveau 1 selon la norme UL 752.

En définitive, les essais balistiques ont été concluants et sont prometteurs pour l'avenir des vitrages de sécurité à intercalaires de nanocellulose. Les résultats obtenus nous ont en effet permis d'observer une amélioration des propriétés pare-balles des vitrages à base de cellulose. De plus, nous avons été capables de déterminer une énergie limite de perforation qui se situe autour de 650 J englobant un large éventail d'armes de poing. Bien évidemment, il est à noter que ces résultats sont préliminaires et qualitatifs. Lorsque la production en masse sera possible, il sera nécessaire d'effectuer des répétitions pour confirmer ces derniers.

7.3.6 Coefficient de Johnson

Lors de ce projet, une approche simulatrice par ordinateur de la balistique terminale [133,167-135 ,138,140,174-179] a été envisagée mais celle-ci a été rejetée car ce pan du ojet était trop prématuré. En effet, la complexité de la modélisation des composites fabriqués lors de cette recherche par leur nature hétérogène était trop élevée. De plus, la modélisation des mécanismes d'endommagement sur nos composites à l'état de prototype dont les méthodes de fabrication ne sont pas standardisées était, elle aussi, difficile à mettre en place en l'état. Toutefois, les recherches sur la modélisation numérique [167,130,131] ont permis d'identifier un coefficient intéressant pour explorer la résistance de nos composites : le coefficient de Johnson appelé aussi le facteur d'endommagement de Johnson.

Ce facteur d'endommagement est un paramètre adimensionnel utile pour évaluer l'impact d'un projectile :

$$\psi = \frac{\rho V_0^2}{\sigma_d} \quad \text{Équation 7.2}$$

ρ = masse volumique de la cible à impacter

V_0 = vitesse d'impact du projectile

σ_d = limite élastique dynamique du matériau

Si le facteur d'endommagement de Johnson est élevé cela implique que le matériau est endommagé de manière importante [162]. Bien qu'aucune valeur de référence de ce facteur ne soit disponible, il sera intéressant de suivre ce facteur lors des essais balistiques en comparant la valeur du coefficient de Johnson d'un échantillon témoin (vitre avec PVB uniquement) avec les vitrages que nous fabriquons à base de cellulose. De plus, ce facteur nous permettra de quantifier l'endommagement des échantillons. En effet, ce coefficient permet de quantifier la détérioration du matériau après l'impact. La masse volumique et la vitesse d'impact sont deux paramètres fixés pour l'expérience. Pour ce qui est de la limite élastique du matériau, celle-ci est établie lors des essais de résistance. Cette valeur de pression correspond à la valeur de rupture du matériau déterminée dans des conditions similaires par exemple lors des tests en flexion (cf. section). La Figure 7.17 présente les facteurs d'endommagement de Johnson calculés pour chacun des échantillons étudiés en fonction de l'énergie cinétique à la bouche du canon.

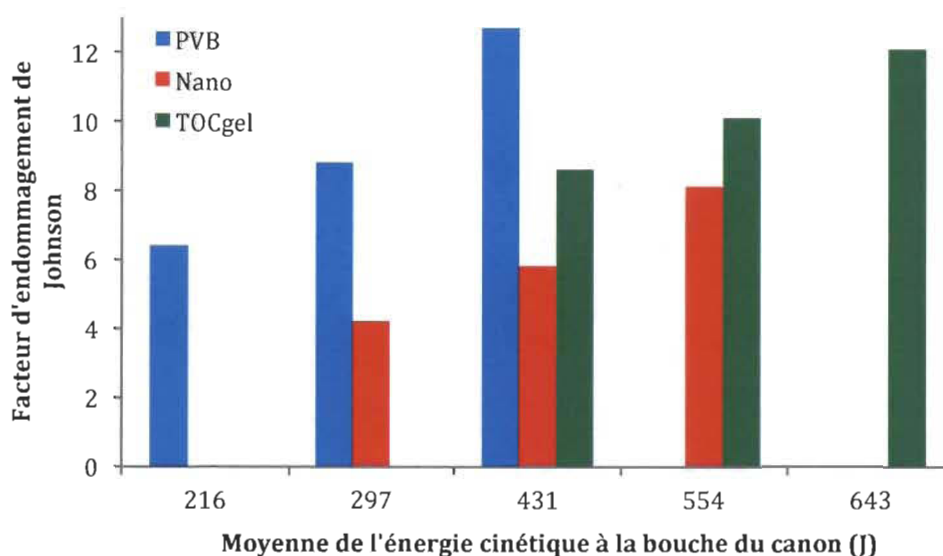


Figure 7.17 : Représentation graphique des données expérimentales du coefficient d'endommagement de Johnson en fonction de l'énergie cinétique à la bouche du canon.

Les résultats obtenus confirment les observations et les mesures faites précédemment. En effet, nous pouvons clairement remarquer que les vitrages avec nanocellulose possèdent un coefficient de Johnson environ deux fois plus faible (4,2 et 5,8) que ceux avec co-PVB (respectivement 8,8 et 12,7) ce qui indique un plus faible endommagement des vitrages après impact. De plus, en ce qui concerne les vitrages avec TOCgel, ces derniers ont un facteur en moyenne 1,3 fois plus élevé que ceux avec nanocellulose et environ 1,5 fois plus faible que ceux avec co-PVB.

Ces résultats nous confirment que les vitrages avec cellulose ont de meilleures propriétés d'absorption que ceux avec co-PVB. De plus, ces valeurs montrent que la nanocellulose est particulièrement prometteuse en tant qu'agent de renfort pour ce type d'application avec un meilleur facteur d'endommagement de Johnson que le TOCgel.

7.4 Conclusion sur les tests dynamiques

Dans ce chapitre, nous avons pu, dans un premier temps, observer que les défis pour la fabrication des laminés de verre en $30 \times 30 \text{ cm}^2$ ont été relevés. En effet, grâce à des

plaques d'aluminium de grand format et à de nombreux traitements mécaniques, il a été possible d'obtenir des films de grande taille. De plus, même si la production de masse n'a pas été possible, nous avons réussi à fabriquer plusieurs vitres identiques pour chaque recette.

Par la suite, des tests par puits de chute ont été effectués pour déterminer les deux meilleurs intercalaires pour réduire le temps de fabrication pour les essais balistiques. Les résultats ont été particulièrement clairs en ce qui concerne les intercalaires à base de cellulose et de PVA. En effet, nous avons vu que les vitres avec intercalaires cellulose/PVA brisaient sous une charge deux fois inférieure à celle des vitres avec intercalaires à base de cellulose. Comme discuté, le résultat s'explique par le fait que le PVA doit moins bien fusionner au PVB que la cellulose, ce qui affaiblit ses propriétés mécaniques. Enfin, ces essais nous ont permis de confirmer que les intercalaires adhéraient de manière concluante aux verres sodocalciques de 6 mm. Une fois les meilleurs intercalaires pour les vitrages déterminés, il a été possible d'effectuer les essais balistiques.

Tableau 7.3 : Données expérimentales du cône de fracture, de la profondeur de pénétration et du facteur d'endommagement des échantillons pour une énergie cinétique à la bouche du canon moyenne de 430 J.

Échantillons Types de mesures	PVB	Nano	TOCgel
Cône de fracture (mm)	178	102	165
Profondeur de pénétration (mm)	12	6	7
Facteur d'endommagement	12,7	5,8	8,6

Ces tirs ont été faits à l'aide d'une arme .38 spécial et l'énergie à la bouche du canon a été le paramètre variant (ajout de poudre dans le projectile). Dans le Tableau 7.3 nous avons regroupé les résultats obtenus pour les tirs effectués avec une énergie cinétique à la bouche du canon d'environ 430 J. Nous avons étudié deux caractéristiques après

impact : le cône de fracture et la profondeur de déformation. Ces deux informations nous ont permis d'en déduire que les intercalaires de nanocellulose et de TOCgel étaient de meilleurs candidats que le co-PVB, résultats confirmés par la détermination du facteur d'endommagement de Johnson. Ce facteur d'endommagement montre en outre, que la nanocellulose est 1,5 fois meilleure que le TOCgel (Tableau 7.3). De plus, notre étude nous a démontré que la nanocellulose nous permettait d'avoir une transmission de lumière et une masse par unité de surface très acceptable par rapport au co-PVB. Les deux résultats combinés nous amènent à en conclure que la nanocellulose est très prometteuse pour une utilisation de cette dernière en renfort du co-PVB dans les laminés de verre au niveau industriel. Enfin, une énergie limite, énergie amenant à la perforation du vitrage, a pu être déterminée en ce qui concerne la résistance des laminés de verre soit aux alentours de 650 J.

Il aurait été intéressant de pouvoir comparer nos résultats obtenus avec les normes exposées dans le Tableau 3.4. Toutefois, la fabrication des vitrages au laboratoire étant longue et par conséquent limitée, nous n'avons pas pu faire suffisamment de tests pour une comparaison avec ces données. Néanmoins, une nouvelle campagne de tirs avec ces mêmes vitrages mais en faisant 3 tirs par vitre serait nécessaire pour permettre de déterminer un niveau de résistance grâce aux normes établies.

Chapitre 8 - Conclusions

L'industrie papetière fait actuellement face à une crise économique importante avec une nette diminution de la demande en pâtes et papiers. Ce phénomène est dû notamment à la hausse de l'utilisation d'internet et des journaux numériques sur les tablettes, téléphones intelligents et ordinateurs. Pour contrer cette crise, les laboratoires de recherche doivent se tourner vers des études visant à utiliser la cellulose dans de nouvelles applications et de nouveaux domaines tels que les matériaux composites, le médical, le textile, etc. L'I2E3 est un laboratoire étudiant ces nouvelles voies, dans un premier temps, pour aider le milieu industriel à se renouveler après la crise papetière et, dans un second temps, pour remplacer les produits pétroliers existants de nos jours par des produits biodégradables, enjeu majeur à l'heure actuelle. Toutefois, ces nouveaux matériaux resteront bénéfiques si la réglementation en vigueur contre la déforestation est bien respectée. Par exemple, au Québec la Loi sur les forêts stipulent qu'il est obligatoire de remettre les sites en production après une récolte, obligation permettant de ne pas éradiquer les forêts québécoises [180].

Dans cette nouvelle optique du I2E3, notre projet avait pour but de développer un intercalaire à base de cellulose pour les vitrages anti-effraction et pare-balles. Cette thèse s'est donc déroulée en trois étapes. Une première étape a eu pour objectif de fabriquer l'intercalaire en lui-même. Une seconde étape consistait en l'insertion de ce dernier entre des vitrages. Une troisième et dernière étape amenant aux tests des vitrages élaborés à l'aide d'une simulation dynamique et d'essais réels.

Nous avons vu, lors de ce projet, qu'il existait trois types de nanocellulose : des microfibrilles de cellulose, des nanocelluloses cristallines et des nanofibrilles de cellulose. Les nanofibrilles de cellulose ont été identifiées comme le meilleur compromis entre rendement, morphologie et consommation d'énergie lors de leur production. De plus, nous avons pu observer divers protocoles expérimentaux pour leur fabrication. Toutefois, notre laboratoire de recherche les produit à l'aide d'une oxydation par un système TEMPO – NaBr – NaOCl sous ultrasons dans un sonoréacteur. Cette voie chimique combinée aux ultrasons permet d'obtenir une cellulose oxydée dans un temps

de réaction raisonnable avec un bon taux de groupements carboxylates. Ensuite, grâce à un défibrillateur mécanique IKA, nous avons cisailé ces fibres pour obtenir des nanofibres de cellulose riches en groupements carboxylates. Le but de notre projet étant de faire un intercalaire pour des vitrages de sécurité, cette dernière a été incorporée dans un polymère thermoplastique très utilisé aujourd'hui pour ce type d'application : le poly (vinyl butyral). Notre revue de littérature nous a permis d'observer que ce copolymère possède des propriétés intéressantes. En effet, son squelette constitué de poly (vinyl alcool), de poly (vinyl acétate) et de poly (vinyl butyral) permet, respectivement, de greffer facilement des matrices, d'adhérer aux vitrages et d'obtenir une bonne transparence. De plus, de nombreuses recherches ont eu lieu, ces dernières années, et montrent une avenue positive quant à l'ajout de nanocellulose à ce dernier. En effet, divers composites ont pu être développés et les études ont montré une amélioration des propriétés mécaniques tout en conservant une bonne transparence. Une fois l'intercalaire ajouté aux vitrages, il est nécessaire d'évaluer celui-ci en situation réelle. Pour ce faire, une étude de la balistique terminale a dû être effectuée. Lors de nos recherches, nous avons vu que cette dernière pouvait être faite soit par simulation numérique soit par des essais balistiques réels. Les simulations numériques n'ont pas été abordées. Toutefois, nous avons effectué une simulation destructive par puits de chute et nous avons utilisé cette analyse pour étudier le comportement des vitrages sous conditions dynamiques et observer une énergie minimale de résistance de ces derniers. Enfin, après avoir effectué ces tests, nous avons pu fabriquer quelques échantillons pour avoir un aperçu du comportement des vitrages de sécurité face à des tirs réels.

Pour répondre à notre problématique, nous avons dans un premier temps développé trois méthodes de fabrication pour les intercalaires. Une première méthode correspond au mélange du TOCgel et du co-PVB à l'aide d'un super disperseur (disperseur haute vitesse). Une seconde méthode a été développée en utilisant le principe du couchage et une troisième a consisté en l'assemblage de films co-PVB et TOCgel par calandrage ou presse à chaud. La première méthode a nécessité une longue optimisation. En effet, en ce qui concerne le type de mélangeur, plusieurs possibilités s'offraient à nous. Nous pouvions utiliser un mélangeur domestique ou un super disperseur pour toutes les étapes ou mixer les deux types de mélangeurs. Nous avons observé que le super disperseur était

le plus adapté pour obtenir un intercalaire uniforme. Ensuite, le type de solvant a été étudié et les résultats ont été suivis par tests de traction. Le coût a été la motivation principale de cette étude, l'éthanol dénaturé étant 6 fois moins cher que l'éthanol anhydre. Toutefois, les résultats obtenus nous ont amené à conserver l'éthanol anhydre comme solvant. En effet, le module de Young étant deux fois meilleur avec l'éthanol anhydre (environ 4000 MPa) qu'avec l'éthanol dénaturé (environ 2000 MPa) pour notre composite. Enfin, le calandrage a été la dernière grande étape à optimiser puisque nous avions le choix entre deux types de rouleaux et nous devons confirmer si ces derniers amélioraient les propriétés. En ce qui concerne les rouleaux, nous avons pu déterminer que l'ensemble métal/métal était le plus adéquat avec un module de Young supérieur pour le composite calandré (autour de 3000 MPa) qu'avec les rouleaux métal/caoutchouc (autour de 1700 MPa). Enfin, nous avons prouvé que le calandrage améliorait les propriétés mécaniques du TOCgel/PVB, amélioration due à la solidification des fibres entre elles après calandrage. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour confirmer ce point. L'optimisation de la 1^{ère} méthode a donc montré que les conditions opératoires idéales étaient les suivantes : ratio TOCgel:co-PVB 1:1 et éthanol anhydre:eau 9:1 dispersé à température ambiante avec super disperseur puis calandrage du composite. Pour les 2^{ème} et 3^{ème} méthodes, le ratio TOCgel:co-PVB a été utilisé pour être capable de comparer tous les échantillons. Ensuite, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a confirmé la présence des deux polymères dans le composite, de même que la microscopie électronique à balayage et l'analyse thermogravimétrique. De plus, le MEB nous a amené à observer que le composite avait une morphologie en mille-feuilles, les feuilles étant reliées par des ponts, phénomène pouvant expliquer l'amélioration des propriétés mécaniques du composite comparativement au TOCgel pur ou au co-PVB pur. Par la suite, la TGA a montré une augmentation de la température de dégradation pour le composite TOCgel/co-PVB, augmentation importante par rapport au co-PVB pur, celle-ci passant de 400 °C à environ 700 °C. Ce résultat est intéressant dans notre cas puisque la dégradation thermique est un paramètre important dans le domaine du bâtiment. La spectroscopie FTIR a montré qu'aucun greffage n'avait été effectué. Toutefois, l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques peut être expliquée par la destruction des liaisons

hydrogène de chaque polymère lors du chauffage et par la formation de nouvelles liaisons hydrogène lors de la mise en forme du composite. Enfin, les essais mécaniques et la transmission de lumière ont été des analyses nous amenant à identifier la meilleure méthode de fabrication des intercalaires avant de les insérer entre les vitres. Il s'est avéré que la 2^{ème} méthode est le meilleur compromis entre résistance mécanique, avec une rigidité 3 fois supérieure, une élasticité 2 fois inférieure et une contrainte appliquée similaire au co-PVB pur. De plus, la transmission de lumière de ce composite est seulement 10 % plus faible que celle du co-PVB et est au dessus des 70 % correspondant à la limite légale pour les vitres des véhicules au Canada. Pour expliquer ce résultat, l'hypothèse envisagée a été le caractère isotrope du composite formé malgré l'ajout de fibres puisqu'un polymère isotrope est transparent. Une fois le meilleur intercalaire déterminé, celui-ci a été inséré entre les vitres pour obtenir un vitrage de sécurité.

La technique de laminage des vitrages a nécessité une optimisation du protocole de fabrication. À cette fin, diverses expérimentations ont été faites pour déterminer la technique la plus adaptée à notre laboratoire. Nous avons donc essayé le laminage à travers une autoclave, un four à vide et un four traditionnel. Le four à vide a fourni les meilleurs résultats avec une bonne adhérence aux verres. Le protocole établi, nous sommes passés des lamelles de microscope aux verres sodocalciques de 6 mm. Lors de cette étape, nous nous sommes aperçus que le four à vide ne produisait pas une assez grande pression pour un laminage correct. Nous avons alors dû modifier la méthode et nous nous sommes tournés vers la presse à chaud. Celle-ci nous a permis d'obtenir des vitres de 10 x 10 cm² et il a été possible d'effectuer des tests de flexion en trois points. Les résultats obtenus lors de cette étude ont été intéressants. En effet, nous avons pu observer que l'intercalaire à base de nanocellulose pure ainsi que le mélange nanocellulose/PVA₅₀ supportaient une charge à la rupture aussi importante que le co-PVB pur (autour de 8000 N). De plus, la transmission de lumière de ces échantillons est proche de 80 % soit presque identique au co-PVB. Cette étape du projet, nous a donc amenés à sortir deux intercalaires intéressants pour la fabrication des vitrages de sécurité, intercalaires fournissant une résistance des vitrages et une transmission de lumière presque identiques à ceux composés de co-PVB pur. Enfin, une fois la résistance

étudiée, nous avons pu mettre en place un protocole expérimental pour les simulations dynamiques et les tirs balistiques.

Toutefois, avant d'effectuer ces tests, il a été essentiel de produire des vitrages de sécurité grand format de 30 x 30 cm². Le plus complexe a été la fabrication du film de nanocellulose d'une telle dimension. Une fois le défi relevé, la production des vitrages a été effectuée et les essais par puits de chute ont pu avoir lieu. Ces essais ont été faits sur l'intercalaire nanocellulose et nanocellulose/PVA₅₀ mais aussi sur le nanocellulose/PVA₁₀₀ et le TOCgel pur. Tous les essais ont été comparés au co-PVB pur. Le puits de chute a montré que les vitrages composés par le nanocellulose pure et le TOCgel pur possédaient une meilleure résistance que le co-PVB avec une force de rupture de 22000 N comparativement à 20000 N environ (10 % plus forte). Enfin, ce test a montré que l'énergie déployée pour fracturer les vitrages était de 227 J. La production de masse n'étant pas possible au laboratoire, ces essais nous ont permis de faire ressortir les deux meilleurs intercalaires à tester par tirs balistiques : l'intercalaire de TOCgel et l'intercalaire de nanocellulose. Ces tirs ont été effectués en collaboration avec le Laboratoire des Sciences Judiciaires et de Médecine Légale de Montréal au département balistique. Pour ces derniers essais, trois vitrages ont été produits par « recette » (co-PVB pur, nanopure et TOCgel). Ensuite, un .38 spécial a été choisi pour les tirs puisqu'il permet d'utiliser un projectile à « énergie variable ». En effet, le nombre de vitrages à notre disposition étant faible, nous avons dû opter pour une méthode empirique. Nous avons donc commencé les tirs à l'énergie déployée lors des tests par puits de chute et nous avons augmenté progressivement jusqu'à perforer le vitrage. Les tests balistiques ont permis dans un premier temps de visualiser l'impact d'un projectile et d'observer que les vitrages absorbaient bien l'énergie puisque les projectiles n'ont pas perforé. De plus, même si l'analyse n'a été qu'une observation, la détermination du cône de fracture et de la profondeur de déformation ainsi que le calcul du coefficient de Johnson nous ont montré que la nanocellulose était un très bon candidat en tant qu'intercalaire dans les vitrages. En effet, la profondeur de déformation est 2 fois plus faible pour la nanocellulose que pour le co-PVB (pour une même énergie). Il en est de même pour le coefficient d'endommagement de Johnson, ce qui montre que la nanocellulose est capable d'emmagasinier une forte énergie reçue, propriété intéressante particulièrement

pour ce type d'application. Ce phénomène peut être expliqué par un bon agencement des fibres de nanocellulose qui permettrait d'être un bon « filet » et de ralentir le projectile dans ses mailles. Cependant, l'observation de l'état du projectile dans les vitres lors de l'expérimentation montre que lorsque l'énergie est trop importante, la chaleur dégagée par le projectile détériorerait les fibres de cellulose et limiterait donc ses propriétés mécaniques. Néanmoins, de même que ce qu'il existe aujourd'hui, un assemblage de plusieurs vitrages et intercalaires permettraient de contrer cette problématique. Une autre solution envisageable serait la modification de la cellulose pour la rendre plus résistante à la chaleur et lui permettre d'être plus efficace à des énergies d'impact plus élevées.

En définitive, les vitrages de sécurité fabriqués avec l'intercalaire de nanocellulose lors de notre projet de recherche montrent un avenir prometteur pour remplacer ceux avec co-PVB uniquement. Dans les projets de recherche futurs, différents travaux peuvent être effectués sur les fibres de cellulose. En effet, dans un premier temps, la cellulose pourrait être modifiée en amont pour la rendre plus résistante à la chaleur. Ensuite, une étude de l'agencement des fibres pourrait être effectuée pour améliorer le « pouvoir d'arrêt ». Pour cette perspective, il serait intéressant de contrôler l'agencement des fibres de cellulose, la morphologie uniforme des nanocelluloses pourrait permettre ce contrôle. Un autre point à développer pour ce projet serait la modification de la cellulose pour la rendre adhérente aux verres et remplacer la totalité de l'intercalaire en matériau biodégradable. Cette nouvelle propriété pourrait être développée en greffant une matrice comportant cette caractéristique. Ce greffage peut être possible grâce à la présence des 2 % de poly (vinyl acétate) présent sur le copolymère de PVB. Enfin, une étude approfondie des vitrages sous tirs balistiques sera intéressante pour confirmer les premiers résultats. De plus, il sera nécessaire de faire une étude de marché et déterminer les coûts de ce protocole pour connaître sa portée industrielle.

Bibliographie

- 1 Baril, H. LAPRESSE.ca. 2014. « Les pâtes et papiers en pleine « révolution ». [En ligne]. <http://affaires.lapresse.ca/economie/energie-et-ressources/201402/03/01-4734981-les-pates-et-papiers-en-pleine-revolution.php> (Page consultée le 7 mars 2017)
- 2 Le Roux, C. Design & packaging news. 2018. « Chiffres clés du secteur papier-carton dans le monde (mise à jour 2018). » [En ligne]. <http://designpackagingnews.com/chiffres-cles-du-secteur-papier-carton-dans-le-monde-etudes-economiques-coface-mise-a-jour-2018/> (Page consultée le 9 août 2018).
- 3 Savard, D. 2013. « Portrait de l'industrie forestière et papetière au Québec ». [En ligne]. <http://www.metiers-quebec.org/portraits/foresterie2.html> (Page consultée le 7 mars 2017)
- 4 Galhac-Noel, Marion. 2007. « *Élaboration d'un matériau composite innovant à base de bois et de bio-polymère d'acide lactique* ». Thèse (Ph. D.) – Université Henri Poincaré – Nancy 1, 2007, Nancy, [En ligne]. https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/346544/filename/These_MarionNOEL.pdf.
- 5 Durand, H. et Labat, Y. Cerig. 2013. « Biocomposites pour applications antichoc : quel apport des nanocelluloses ? ». [En ligne]. <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2013/biocomposite-antichoc-nanocellulose.htm> (Page consultée le 18 juin 2019)
- 6 Adbon, N. 2008. « Quelle est la pollution que les matières plastiques engendrent ? » [En ligne]. <http://www.explic.com/13557-pollution.htm> (Page consultée le 7 mars 2017)

-
- 7 Law, K. N. ; Daneault, C. et Guimond, R. 2008. "*Tempo-Mediated Oxidation of Softwood Thermomechanical Pulp Long Fibers.*" Cellulose Chemistry and Technology, Vol. 42, n°13, pp. 31-36.
 - 8 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. Vol. 2, pp. 286-297.
 - 9 Jradi, K., Maury, C., et Daneault, C. 2015. "*Contribution of TEMPO-Oxidized Cellulose Gel in the Formation of Flower-Like Zinc Oxide Superstructures: Characterization of the TOCgel/ZnO Composite Films.*" Applied Sciences, Vol. 5, n° 4, pp. 1164-1183.
 - 10 Chen, J., Xu, J., Yao, X., Liu, B., Xu, X., Zhang, Y. & Li, Y. 2013. "*Experimental investigation on the radial and circular crack propagation of PVB laminated glass subject to dynamic out-of-plane loading.*" Engineering Fracture Mechanics, Vol. 112-113, pp. 26-40.
 - 11 Shunhua, C., Mengyan, Z., Di, W., Zumei, Z. & Chunlai, Z. 2016. "*Finite element modelling of impact damage in polyvinyl butyral laminated glass.*" Composite structures, Vol. 138, pp. 1-11.
 - 12 Pelfrene, J., Kuntsche, J., Van Dam, S., Van Paepegem, W. & Schneider, J. 2016. "*Critical assessment of the post-breakage performance of blast loaded laminated glazing: Experiments and simulations.*" International Journal of Impact Engineering, Vol. 88, pp. 61-71.
 - 13 Chang, C. ; Teramoto, Y. et Nishio, Y. 2014. "*High performance films of cellulose butyral derivative having a necklace-like annular structure in the side chains*". Polymer, Vol. 55, pp. 3944-3950.
 - 14 Saravanan, S. ; Akshay Gowda, K.M. ; Arul Varman, K. ; Ramamurthy, P.C. et Madras, G. 2015. "*In-situ synthesized poly(vinyl butyral)/MMT-clay*

-
- nanocomposites: The role of degree of acetalization and clay content on thermal, mechanical and permeability properties of PVB matrix*". Composites Science and Technology, Vol. 117, pp. 417-427.
- 15 Qin, X. et Cheng, Z. 2016. "Application of ionic liquids as a catalyst in the synthesis of polyvinyl butyral (PVB) polymer". Chinese Chemical Letters, Vol. 27, n° 1, pp. 145-148.
 - 16 Basdevant, J.L. ; Bataille, X. ; Fleury, P. ; Khol, P. et Robert, J. 2007. « Dictionnaire de physique et de chimie ». Éditions Nathan, p. 83,267.
 - 17 Les Affaires. 2014. « Cellulose : le nouvel eldorado ? ». [En ligne]. <http://www.lesaffaires.com/classements/les-500/cellulose--le-nouvel-eldorado-/569299> (Page consultée le 29 mars 2016)
 - 18 Hubbe, M.A. ; Song, Y. ; Xing, Y.J. et Dai, J.J. 2008. "Cellulosic nanocomposites: a review". Bioresources, Vol. 3, no. 3, pp. 929-980.
 - 19 Ressources naturelles Canada. Gouvernement du Canada. 2016. « Nanotechnologie ». [En ligne]. <http://www.rncan.gc.ca/forets/industrie/demandes/13354> (Page consultée le 29 mars 2016)
 - 20 Gómez, C.H. ; Serpa, A. ; Velásquez-Cock, J. ; Gañán, P. ; Castro, C. ; Vélez, L. et Zuluaga, R. 2016. "Vegetable nanocellulose in food science: A review". Food Hydrocolloids, Vol. 57, pp. 178-186.
 - 21 Azeredo, H.M.C. ; Rosa, M. et Mattoso, L.H.C. 2016. "Nanocellulose in bio-based food packaging applications". Industrial Crops and Products, Online.
 - 22 Roman, M. ; Dong, S.P. ; Hirani, A. et Lee, Y.W. 2009. "Cellulose Nanocrystals for Drug Delivery". Polysaccharide Materials: Performance by Design, Vol. 1017, pp. 81-91.

-
- 23 Tehrani, Z. ; Rogstad Nordli, H. ; Pukstad, B. ; Gethin, D.T. et Chinga-Carrasco, G. 2016. "*Translucent and ductile nanocellulose-PEG bionanocomposites – A novel substrate with potential to be functionalized by printing for wound dressing applications*". Industrial Crops and Products, Online.
 - 24 Mohammadkazemi, F. ; Doosthoseini, K. ; Ganjian, E. et Azin, M. 2015. "*Manufacturing of bacterial nano-cellulose reinforced fiber-cement composites*". Construction and Building Materials, Vol. 101, Part 1, pp. 958-964.
 - 25 Xing. Q. ; Zhao, F. ; Chen, S. ; MacNamara, J. ; DeCoster, M.A. et Lvov Y.M. 2010. "*Porous biocompatible three-dimensional scaffolds of cellulose microfiber/gelatin composites for cell culture*". Acta Biomaterialia, Vol. 6, n°. 6, pp. 2132-2139.
 - 26 Rambabu, N. ; Panthapulakkal, S. ; Sain, M. et Dalai, A.K. 2016. "*Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical properties of nanocellulose films*". Industrial Crops and Products, Vol. 83, pp. 746-754.
 - 27 Cattiaux, S. Place Gre'net. 2016. « La révolution du papier en marche dans la cellulose valley de Grenoble – Ce pot n'est pas en plastique... ». [En ligne]. <https://www.placegrenet.fr/2016/11/10/la-revolution-du-papier-est-en-marche-dans-la-cellulose-valley-de-grenoble/108909> (Page consultée le 10 août 2018)
 - 28 Admin. The magazine for nanotechnology. Nanotech. 2017. "Halloysite incorporated into wound treatment cloth". [En ligne]. <http://www.nanotechmag.com/nanoclays-incorporated-wound-treatment-cloth/> (Page consultée le 10 août 2018)
 - 29 Mon isolation écologique. Mon isolation écologique.com. 2012. « La ouate de cellulose : l'isolation maximum ». [En ligne].

-
- <https://www.monisolationecologique.com/blog/la-ouate-de-cellulose-l-isolation-maximum/> (Page consultée le 10 août)
- 30 Aidan. WT VOX. 2016. "Hydrophobic Clothing – Clean Clothes Forever With Nanotech". [En ligne]. <https://wtvox.com/fashion-tech/hydrophobic-clothing-nanotech/> (Page consultée le 10 août 2018)
 - 31 Ajayan, P.M. ; Schadler, L.S. et Braun, P.V. 2003. "*Nanocomposite Science and Technology*". Wiley.
 - 32 Wikipédia. L'encyclopédie libre. Nanocomposite. [En ligne]. https://fr.wikipedia.org/wiki/Nanocomposite#cite_note-1 (Page consultée le 3 février 2016)
 - 33 Keijsers, E.R.P. ; Yilmaz, G. et van Dam, J.E.G. 2013. "*The cellulose resource matrix*". Carbohydrate Polymers, Vol. 93, pp. 9-21.
 - 34 Leroux, Julie. 2007. « *Amélioration de la qualité de la pâte désencrée par oxydation au TEMPO* ». Mémoire (M. Sc.) – Université du Québec à Trois-Rivières, 2007, Trois-Rivières, xv, 110 f. p. [En ligne]. <http://depot-e.uqtr.ca/1170/1/030032105.pdf>.
 - 35 Jiping, N. ; Teng, N. ; Haizhen, C. ; Jinggang, W. ; Jin, Z. et Haining, N. 2015. "*Hydrolysis behaviour of regenerated celluloses with different degree of polymerization under microwave radiation*". Bioresource Technology, Vol. 191, pp. 229-233.
 - 36 Klemm, D. ; Heublein, B. ; Fink, H.P. et Bohn, A. 2005. "*Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*". Angewandte Chemie International Edition, Vol. 44, no. 22, pp. 3358-3393.
 - 37 Roumani, M. 2004. « *Modification chimique de surface de cristaux de cellulose : oxydation au TEMPO et couplage des amines* ». Grenoble, Université de Grenoble.

-
- 38 Verborg, Marion. 2010. « *Le blanchiment à la lumière* ». Paris I – Panthéon - Sorbonne.
- 39 Bourbonnais, G. Les molécules de la vie. Les glucides. Pascal Biologie. [En ligne]. http://www2.cegep-ste-foy.qc.ca/profs/gbourbonnais/pascal/fya/chimcell/notesmolécules/glucides_3.htm (Page consultée le 31 mars 2016)
- 40 Nagalakshmaiah, M., Mortha, G., et Dufresne, A. 2016. "*Structural investigation of cellulose nanocrystals extracted from chili leftover and their reinforcement in cariflex-IR rubber latex*". Carbohydrate polymers, Vol. 136, pp. 945-954.
- 41 Sonia, A., et Dasan, K.P. 2013. "*Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibers obtained from Hibiscus sabdariffa*". Carbohydrate polymers, Vol. 92, n° 1, pp. 668-674.
- 42 Sehaqui, H., Mautner, A., de Larraya, U.P., Pfenninger, N., Tingaut, P. et Zimmermann, T. 2016. "*Cationic cellulose nanofibers from waste pulp residues and their nitrate, fluoride, sulphate and phosphate adsorption properties*". Carbohydrate polymers, Vol. 135, pp. 334-340.
- 43 Canada, Ressources naturelles. 2012. « Papiers de prochaine génération ». [En ligne]. <http://scf.mcan.gc.ca/pages/170> (Page consultée le 3 février 2016)
- 44 Saito, T. et 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, Vol. 289, n° 1-3, pp. 219-225.
- 45 Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.L.; Vignon, M. et Isogai, A. 2006. "*Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose*". Biomacromolecules, Vol. 7, n° 6, pp. 1687-1691.

-
- 46 Saito, T. ; Kimura, S. ; Nishiyama, Y. et Isogai, A. 2007. "*Cellulose nanofibers prepared TEMPO-mediated oxidation of native cellulose*". Biomacromolecules, Vol. 8, n° 8, pp. 2485-2491.
- 47 Nissan, A.H. 1984. "*Handbook for Pulp and Paper Technologists – Smook, Ga*". Tappi Journal, Vol. 67, n° 5, p. 153.
- 48 Roux, J.C. Techniques de l'ingénieur. 2008. « Désintégration et raffinage de la pâte à papier - Raffinage de la pâte à papier ». [En ligne]. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/fabrication-des-grands-produits-industriels-en-chimie-et-petrochimie-42319210/desintegration-et-raffinage-de-la-pate-a-papier-j6903/raffinage-de-la-pate-a-papier-j6903niv10002.html> (Page consultée le 31 mars 2016)
- 49 CELODEV. 2013. « Lexique de l'ingénierie du papier ». [En ligne]. <http://www.celodev.fr/fr/lexique.html> (Page consultée le 22 août 2018)
- 50 Seydibeyoğlu, Ö. et Oksman, K. 2008. "*Novel nanocomposites based on polyurethane and microfibrillated cellulose*". Composites Science and Technology, Vol. 68, n° 3-4, pp. 908-914.
- 51 Miller, M.L. et Paliwal, D.C. 1983. "*The Effects of Lumen-Loading on Strength and Optical-Properties of Paper*". Paperi Ja Puu-Paper and Timber, Vol. 65, n° 12, pp. 800-800.
- 52 Chakraborty, A. ; Sain, M. et Kortschot, M. 2005. "*Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing*". Holzforschung, Vol. 59, n° 1, pp. 102-107.
- 53 Magazine Science. « Nanocellulose ». [En ligne]. <https://www.magazinescience.com/biologie/nanocellulose/?print=pdf> (Page consultée le 22 août 2018)

-
- 54 Orts, W.J. ; Godbout, L. ; Marchessault, R.H. et Revol, J.F. 1998. *"Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: A small angle neutron scattering study"*. Macromolecules, Vol. 31, n° 17, pp. 5717-5725.
- 55 Yonghui, S. ; Pengtao, L. et Zhong, L. 2016. *"Catalytic conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural from the waste liquid of acid hydrolysis NCC"*. Carbohydrate Polymers, Vol. 142, pp. 177-182.
- 56 Chambon, F. 2011. « Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène ». Université Claude Bernard, Lyon I. [En ligne]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00829774/document> (Page consultée le 22 août 2018)
- 57 Boudrant, J. ; Guezennac, J. et Monsan, P. 2007. « Techniques de l'ingénieur ». [En ligne]. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/concenpts-equipements-et-reglementations-des-biotechnologies-42164210/bioproc-es-bio10/>
- 58 Valentin, B. et Perera, D. 2013. « Production de cellulose bactérienne pure ». [En ligne]. <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2013/cellulose-bacterienne-pure.htm> (Page consultée le 22 août 2018)
- 59 Lorenzo-Morales, J. ; Martínez-Carretero, E. ; Profotova, B. ; Osuna, A. ; Kliescikova, J. ; de Pablos, L.M. ; Nohýnková, E. et Valladares, B. 2008. *"Glycogen Phosphorylase in Acanthamoeba spp.:Determining the Role of the Enzyme during the Encystment Process Using RNA Interference"*. Eukaryotic Cell, Vol. 7, n° 3, pp. 509-517.
- 60 Wikipedia. The free Encycolpedia. 2018. « Achromobacter ». [En ligne]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Achromobacter> (Page consultée le 22 aout 2018)
- 61 Fahmy, T.Y.A. et Mobarak, F. 2008. *"Nanocomposites from natural cellulose fibers filled with kaolin in presence of sucrose"*. Carbohydrate Polymers, Vol. 72, n° 4, pp. 751-755.

-
- 62 Wenshuai, C. ; Haipeng, Y. ; Yixing, L. ; Peng, C. ; Mingxin, Z. et Yunfei, H. 2011. *"Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments"*. Carbohydrate Polymers, Vol. 83, n° 4, pp. 1804-1811.
- 63 Bhawna, S. ; El barbary, H. et Barakat, M. 2015. *"Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks"*. Carbohydrate Polymers, Vol. 134, pp. 581-589.
- 64 Johnson, R.K. ; Zink-Sharp, A. ; Renneckar, S.H. et Glasser, W.G. 2009. *"A new bio-based nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose matrix"*. Cellulose, Vol. 16, n° 2, pp. 227-238.
- 65 Hirota, M. ; Tamura, N. ; Saito, T. et Isogai, A. 2010. *"Water dispersion of cellulose nanocrystals prepared by TEMPO-mediated oxidation of mercerized cellulose at pH 4.8"*. Cellulose, Vol. 17, n° 2, pp. 278-288.
- 66 Shibata, I. et Isogai, A. 2003. *"Nitroxide-mediated oxidation of cellulose using TEMPO derivatives: HPSEC and NMR analyses of the oxidized products"*. Cellulose, Vol. 10, n° 4, pp. 335-341.
- 67 Law, K. ; Daneault, C. et Guimond, R. 2007. *"Enhancement of TMP long fibers"*. Journal of Pulp and Paper Science, Vol. 33, n° 3, pp. 138-142.
- 68 Law, K. ; Daneault, C. et Guimond, R. 2008. *"Tempo-Mediated Oxidation of Softwood Thermomechanical Pulp Long Fibres"*. Cellulose Chemistry and Technology, Vol. 42, n° 1-3, pp. 31-36.
- 69 Bragd, P.L. ; Besemer, C. et van Bekkum, H. 2000. *"Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl alpha-D-glucopyranoside"*. Carbohydrate Research, Vol. 328, n° 3, pp. 355-363.

-
- 70 Kitaoka, T. ; Isogai, A. et Onabe, F. 1999. "*Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation*". Nordic Pulp & Paper Research Journal, Vol. 14, n° 4, pp. 279-284.
- 71 Rodrigue, Josée. 2008. « Oxydation de matériel lignocellulosique par le système NaOCl/NiO(OH) ». Mémoire (M Sc A) – Université du Québec à Trois-Rivières, 2008, Trois-Rivières, xiii, 95 f. p. [En ligne]. <http://depot-e.uqtr.ca/1853/1/030042268.pdf>.
- 72 Leroux, J. ; Daneault, C. et Chabot, B. 2006. "*Acidic groups in TMP oxidized fibres by TEMPO to improve paper strength properties*". Pulp & Paper-Canada, Vol. 107, n° 4, pp. 31-36.
- 73 International Energy Agency. World Energy Outlook 2014. Résumé en français. [En ligne]. http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2014_French_ES.pdf (Page consultée le 5 avril 2016)
- 74 Singh Dayal, M. et Catchmark, J.M. 2016. "*Mechanical and structural property analysis of bacterial cellulose composites*". Carbohydrate Polymers, Vol. 144, pp. 447-453.
- 75 Jinhua, L. ; Shuai, Z. ; Boyang, G. ; Aikai, Y. ; Zonghua, W. ; Yanzhi, X. et Haichao, L. 2016. "*Characteristics and deoxy-liquefaction of cellulose extracted from cotton stalk*". Fuel, Vol. 166, pp. 196-202.
- 76 Alila, S. ; Besbes, I. ; Vilar, M.R. ; Mutjé, P. et Boufi, S. 2013. "*Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study*". Industrial Crops and Products, Vol. 41, pp. 250-259.
- 77 Bhattacharya, M. ; Malinen, M.M. ; Lauren, P. ; Lou, Y.R. ; Kuisma, S.W. ; Kanninen, L. ; Lille, M. ; Corlu, A. ; GuGuen-Guillouzo, C. ; Ikkala, O. ; Laukkanen, A. ; Urtti, A. et Yliperttula, M. 2012. "*Nanofibrillar cellulose*

hydrogel promotes three-dimensional liver cell culture". Journal of Controlled Release, Vol. 164, n° 3, pp. 291-298.

- 78 Dictionnaire de français Larousse. « kraft ». [En ligne]. <http://www.larousse.fr/dictionnaire/francais/kraft/45682> (Page consultée le 17 septembre 2018)

- 79 La documentation française. « Les grands accords internationaux sur le développement durable ». 2007. [En ligne]. <http://www.ladocumentationfrancaise.fr/dossiers/developpement-durable/accords-internationaux.shtml> (Page consultée le 23 août 2018)

- 80 Sénat, un site au service des citoyens. « Environnement ». 22 février 2008. [En ligne]. <https://www.senat.fr/ue/pac/E3772.html> (Page consultée le 18 juin 2019)

- 81 McCrank, J. 2011. « Les applications de la nanotechnologie dans le secteur forestier ». [En ligne]. http://publications.gc.ca/collections/collection_2009/nrcan/Fo4-27-2009F.pdf (Page consultée le 10 février 2016)

- 82 IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. The "Gold Book". Compiled by A.D. MacNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version : <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata ; updates compiled by A. Jenkins. [En ligne]. (Page consultée le 10 février 2016)

- 83 Rubentheren, V. ; Ward, T.A. ; Yern Chee, C. ; Nair, P. ; Salami, E. et Fearday, C. 2016. "Effects of heat treatment on chitosan nanocomposite film reinforced with nanocrystalline cellulose and tannic acid". Carbohydrate Polymers, Vol. 140, pp. 202-208.

-
- 84 Ahola, S. ; Oterberg, M. et Laine, J. 2008. "*Cellulose nanofibriles-adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive*". Cellulose, Vol. 15, n° 2, pp. 303-314.
- 85 Henriksson, M. et Berglund, L.A. 2007. "*Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde*". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106, n° 4, pp. 2817-2824.
- 86 Nogi, M. ; Iwamoto, S. ; Nakagaito, A.N. et Yano, H. 2009. "*Optically Transparent Nanofiber Paper*". Advanced Materials, Vol. 21, pp. 1595-1598.
- 87 Iwamoto, S. ; Nakagaito, A.N. ; Yano, H. et Nogi, M. 2005. "*Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers*". Applied Physics a-Materials Science & Processing, Vol. 81, n° 6, pp. 1109-1112.
- 88 Yano, H. ; Sugiyama, J. ; Nakagaito, A.N. ; Nogi, M. ; Matsuura, T. ; Hikita, M. et Lvov, Y.M. 2005. "*Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers*". Advanced Materials, Vol. 17, n° 2, pp. 153-+.
- 89 Minsung, P. ; Dajung, L. ; Sungchul, S. ; Hyun-Joong, K. et Jinho, H. 2016. "*Flexible conductive nanocellulose combined with silicon nanoparticles and polyaniline*". Carbohydrate Polymers, Vol. 140, pp. 43-50.
- 90 Agarwal, M. ; Lvov, Y. et Varahramyan, K. 2006. "*Conductive wood microfibrils for smart paper through layer-by-layer nanocoating*". Nanotechnology, Vol. 17, n° 21, pp. 5319-5325.
- 91 Herrera, M.A. ; Sirviö, J.A. ; Mathew, A.P. et Oksman, K. 2016. "*Environmental friendly and sustainable gas barrier on porous materials: Nanocellulose coatings prepared using spin-and dip-coating*". Materials & Design, Vol. 93, pp. 19-25.

-
- 92 Fukuzumi, H. ; Saito, T. ; Wata, T. ; Kumamoto, Y. et Isogai, A. 2009. *Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation*". Biomacromolecules, Vol. 10, n° 1, pp. 162-165.
- 93 Mertaniemi, H. ; Escobedo-Lucea, C. ; Sanz-Garcia, A. ; Gandia, C. ; Mäkitie, A. ; Partanen, J. ; Ikkala, O. et Yliperttula, M. 2016. *"Human stem cell decorated nanocellulose threads for biomedical applications"*. Biomaterials, Vol. 82, pp. 208-220.
- 94 Dong, S.P. et Roman, M. 2007. *"Fluorescently labeled cellulose nanocrystals for bioimaging applications"*. Journal of the American Chemical Society, Vol. 129, n° 45, pp. 13810-+.
- 95 Ruiz-Palomero, C. ; Soriano, M.L. et Valcàrcel, M. 2016. *"Gels based on nanocellulose with photosensitive ruthenium bipyridine moieties as sensors for silver nanoparticles in real samples"*. Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 229, pp. 31-37.
- 96 Shaoliang, X. ; Runan, G. ; LiKun, G. et Jian, L. 2016. *"Poly(vinyl alcohol) films reinforced with nanofibrillated cellulose (NFC) isolated from corn husk by high intensity ultrasonication"*. Carbohydrate Polymers, Vol. 136, pp. 1027-1034.
- 97 Okahisa, Y. ; Yoshida, A. ; Miyaguchi, S. et Yano, H. 2009. *"Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays"*. Composites Science and Technology, Vol. 69, n° 11-12, pp. 1958-1961.
- 98 Zhong, Z. ; Haiying, W. ; Suiyi, L. ; Lei, L. et Dagang, L. 2015. *"Transparent and flexible cellulose nanofibers/silver nanowires/acrylic resin composite electrode"*. Composites: Part A, Vol. 76, pp. 309-315.
- 99 Kezheng, G. ; Ziqiang, S. ; Xue, W. ; Xi, W. ; Jia, L. Yunhua, Z. Wenjun, W. et Feijun, W. 2013. *"Cellulose nanofibers/reduced graphene oxide flexible*

-
- transparent conductive paper*". Carbohydrate Polymers, Vol. 97, n° 1, pp. 243-251.
- 100 IUPAC Gold Book. PAC. 1996. "Macromolecule (polymer molecule)". [En ligne]. <http://goldbook.iupac.org/M03667.html> (Page consultée le 7 avril 2016)
 - 101 Futura-Sciences. Matière. « Thermoplastique ». [En ligne]. <http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dico/d/chimie-thermoplastique-2016/> (Page consultée le 7 avril 2016)
 - 102 Biron, M. Techniques de l'ingénieur. 2014. « Propriétés des thermoplastiques - tableaux comparatifs ». [En ligne]. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermoplastiques-monographies-42147210/proprietes-des-thermoplastiques-am3306/> (Page consultée le 8 avril 2016)
 - 103 Plasticompétences. Le comité sectoriel de main-d'œuvre de l'industrie des plastiques et des composites. « Procédés de transformation ». [En ligne]. <http://www.plasticompetences.ca/procedes-de-transformation/> (Page consultée le 8 avril 2016)
 - 104 Centre de formation de la plasturgie. Techniques de production en plasturgie. "Extrusion profilés, tubes ou gaines niveau 1". [En ligne]. <http://www.plasturgie-formation.com/formations-en-plasturgie/techniques-de-production-en-plasturgie/extrusion-profiles-tubes-ou-gaines-niveau-1.html> (Page consultée le 8 avril 2016)
 - 105 Food Linx. Candy Extruder. [En ligne]. <https://www.food-linx.com/de/machines/view?id=939> (Page consultée le 8 avril 2016)
 - 106 UKTR. Trade & Investment. Products. Currently in trade products. [En ligne]. <http://uktr.com.tr/products/> (Page consultée le 8 avril 2016)

-
- 107 Zhang, X. ; Hao, H. ; Shi, Y. et Cui, J. 2015. *"The mechanical properties of Polyvinyl Butyral (PVB) at high strain rates"*. Construction and Building Materials, Vol. 93, pp. 404-415.
- 108 Chang, C. ; Teramoto, Y. et Nishio, Y. 2014. *"High performance films of cellulose butyral derivative having a necklace-like annular structure in the side chains"*. Polymer, Vol. 55, pp. 3944-3950.
- 109 Fenêtre123.fr. 2018. « Fenêtre avec film PVB (polybutyral de vinyle) ». [En ligne]. <https://www.fenetre123.fr/fenetres-pvc/vitrages/film-pvb/> (Page consultée le 24 août 2018)
- 110 Pistek, D. ; Merinska, D. ; Dujkova, Z. et Tupy, M. 2010. *"The mechanical and Optical Properties of the PVB Nanocomposites with Modified Nanofiller"*. Advances in Sensors, Signals and Materials, Vol. 3, n° 3, pp. 26-29.
- 111 Saravanan, S. ; Akshay Gowda, K.M. ; Arul Varman, K. ; Ramamurthy, P.C. et Madras, G. 2015. *"In-situ synthesized poly(vinyl butyral)/MMT-clay nanocomposites: The role of degree of acetalization and clay content on thermal, mechanical and permeability properties of PVB matrix"*. Composites Science and Technology, Vol. 117, pp. 417-427.
- 112 GoodFellow. Division Céramique et Verre. Composant sur mesure en Céramique et Verre. « Verre sodocalcique ». [En ligne]. <http://www.goodfellow-ceramics.com/fr/produits/verres/verre-sodocalcique/> (Page consultée le 21 avril 2016)
- 113 Verrehaget. Le spécialiste du verre technique et innovent. « Le verre sodocalcique ». [En ligne]. <http://www.verrehaget.fr/le-verre-sodocalcique/> (Page consultée le 21 avril 2016)

-
- 114 Degobert, Muriel. Bouteille verre. « Tous les verres se recyclent-ils ? ». [En ligne]. <https://murieldegobert.wordpress.com/tag/bouteille-verre/> (Page consultée le 21 avril 2016)
- 115 Dictionnaire de français Larousse. « Trempe ». [En ligne]. <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/trempe/79401> (Page consultée le 28 mars 2016)
- 116 Futura – Sciences. Futura Maison. « Verre trempé – dictionnaire ». [En ligne]. <http://www.futura-sciences.com/magazines/maison/infos/dico/d/maison-verre-trempe-10971/> (Page consultée le 28 mars 2016)
- 117 Prelco. Expertise en produits verriers. « Verre trempé ». [En ligne]. <http://www.prelco.ca/architectural/produits/product-id/8/product-category/3/product-action/show/product-controller/architectural/> (Page consultée le 21 avril 2016)
- 118 EVM. Glass Trading Company. Info générale. « Qu'est ce que le verre de sécurité ? ». [En ligne]. <http://www.evmglass.com/verre-de-securite/index.htm> (Page consultée le 28 mars 2016)
- 119 SPRL Vitrierie glass. Simple vitrage – verre feuilleté. « Vitrage translucide à motif imprimé en relief ». [En ligne]. <http://www.vitrierieglass.com/simple-vitrage-verre-feuillte/> (Page consultée le 28 mars 2016)
- 120 A2PVB. 2012. « Norme en 12600 & en 356, Identification des vitrages existants et leur classe d'appartenance ». [En ligne]. <http://www.a2pvb.com/documents/A2PVB-Identification-des-vitrage-NORME-EN-12600---EN-356.pdf> (Page consultée le 25 août 2018)
- 121 Shenzhen Jimmy Glass Co., LTD. [En ligne]. <https://www.glassmanufacturerchina.com/fr/products/Tempered-Glass.htm> (Page consultée le 25 août 2018)

-
- 122 Nationwide Structures, Inc. Structures, Equipment and Solutions for Your Security Needs. *"Ballistic Charts – Ratings and Bullet Resistant materials as identified by UL752"*. [En ligne]. <http://www.nationwidestructures.com/ballistic-key.html> (Page consultée le 25 avril 2016)
- 123 Veralex. Pare brise – verre laminé. [En ligne]. <http://www.veralex.net/fr/produits/136-windshield/fiche.html> (Page consultée le 18 mars 2016)
- 124 Euroglass. Fabrication de verre - Eurolamex. [En ligne]. <https://www.euroglas.com/fr/entreprise/fabrication-du-verre/production-du-verre-de-securite-feuille.html> (Page consultée le 18 mars 2016)
- 125 Jingjing, C. ; Jun, X. ; Xuefeng, Y. ; Bohan, L. ; Xiaoqing, X ; Yimeng, Z. et Yibing, L. 2013. *"Experimental investigation on the radial and circular crack propagation of PVB laminated glass subject to dynamic out-of-plane loading"*. Engineering Fracture Mechanics, Vol. 112-113, pp. 26-40.
- 126 Bohan, L. ; Tingni, X. ; Xiaoqing, X. ; Yan, W. ; Yueting, S. et Yibing, L. 2016. *"Energy absorption mechanism of polyvinyl butyral laminated windshield subjected to head impact: Experiment and numerical simulations"*. International Journal of Impact Engineering, Vol. 90, pp. 26-36.
- 127 Shunhua, C. ; Mengyan, Z. ; Di, W. ; Zumei, Z. et Chunlai, Z. 2016. *"Finite element modelling of impact damage in polyvinyl butyral laminated glass"*. Composite Structures, Vol 138, pp. 1-11.
- 128 Shunhua, C. ; Mengyan, Z. et Wei, X. 2015. *"A three-dimensional computational framework for impact fracture analysis of automotive laminated glass"*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, Vol 294, pp. 72-99.
- 129 Abdellaoui, H. ; Bensalah, H. ; Echaabi, J. ; Bouhfid, R. et Qaiss, A. 2015. *"Fabrication, characterization and modelling of laminated composites based on*

-
- woven jute fibres reinforced epoxy resin". *Materials and Design*, Vol. 68, pp. 104-113.
- 130 Xihong, Z. ; Hong, H. et Guowei, M. 2013. "Laboratory test and numerical simulation of laminated glass window vulnerability to debris impact". *International Journal of Impact Engineering*, Vol. 55, pp. 49-62.
- 131 Serafinavičius, T. ; Lebet, J.P. ; Louter, C. ; Lenkimas, T. et Kuranovas, A. 2013. "Long-term laminated glass four point bending test with PVB, EVA and SG interlayers at different temperatures". *Procedia Engineering*, Vol. 57, pp. 996-1004.
- 132 Hua, Z. et Sanjeev, K.K. 2016. "Dynamic response of a novel laminated glass panel using a transparent glass fiber-reinforced composite interlayer under blast loading". *International Journal of Impact Engineering*, Vol. 89, pp. 14-24.
- 133 Hidallana-Gamage, H.D. ; Thambiratnam, D.P. et Perera, N.J. 2014. "Numerical modelling and analysis of the blast performance of laminated glass panels and the influence of material parameters". *Engineering Failure Analysis*, Vol. 45, pp. 65-84.
- 134 ENS Cachan. Université Paris-Saclay. « Photoélasticimétrie : pister les contraintes des matériaux. » [En ligne]. <http://www.ens-cachan.fr/version-francaise/recherche/actualites-recherche/photoelasticimetrie-pister-les-contraintes-des-materiaux-339293.kjsp?RH=1182802542831> (Page consultée le 9 décembre 2016)
- 135 Atkins, P. et De Paula, J. 2006. *Physical chemistry*. Chem. Soc. Rev. 41.
- 136 Grujicic, M. et al. 2009. "An improved mechanical material model for ballistic soda-lime glass." *J. Mater. Eng. Perform.*, Vol.18, pp. 1012–1028.
- 137 INSTRON. « Essai de flexion ». [En ligne]. <http://www.instron.fr/fr-fr/our-company/library/glossary/f/flexure-test> (Page consultée le 8 novembre 2016)

-
- 138 TestResources. 2013. "Differences Between Three Point and Four Point Bending Tests." [En ligne]. <https://www.testresources.net/blog/what-are-the-differences-between-3-point-and-4-point-bending-test/> (Page consultée le 25 janvier 2019)
- 139 Zarmati, G. et Parmentier. B. « Utilisation du verre feuilleté dans les applications structurales ». [En ligne]. <http://www.cstc.be/homepage/index.cfm?cat=publications&sub=bbri-contact&pag=Contact23&art=341> (Page consultée le 8 novembre 2016)
- 140 Fortunier, R. École Nationale Supérieure des Mines. « Comportement mécanique des matériaux. » [En ligne]. http://www.emse.fr/~fortunier/cours/Constitutive_Equations/poly.pdf (Page consultée le 24 novembre 2016)
- 141 Biolzi, L.; Orlando, M.; Piscitelli, L.R. et Spinelli, P. 2016. "Static and dynamic response of progressively damaged ionoplast laminated glass beams". Composite Structures, Vol. 157, pp. 337-347.
- 142 Loranger, E. ; Jradi, K. et Daneault, C. 2012. "Nanocellulose Production by Ultrasound-Assisted TEMPO Oxidation of Kraft Pulp on Laboratory and Pilot Scales". IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS), pp. 953-956.
- 143 Loranger, E. ; Paquin, M. ; Daneault, C. et Chabot, B. 2011. "Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor". Chemical Engineering Journal, Vol. 178, pp. 359-365.
- 144 Perelshtein, I. ; Applert, G. ; Perkash, N. ; Wehrschetz-Sigl, E. ; Hasmann, A. ; Guebitz, G.M. et Gedanken, A. 2009. "Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics". Acs Applied Materials & Interfaces, Vol. 1, n° 2, pp. 363-366.
- 145 Ben Hamou, K. 2015. « Extraction de nanofibrilles de cellulose à structure et propriétés contrôlées : caractérisation, propriétés rhéologiques et application

-
- nanocomposites ». Thèse soutenue à l'Université de Grenoble Alpes. [En ligne]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01260323/document> (Page consultée le 26 août 2018)
- 146 Silverson®. « Mélangeurs de laboratoire ». [En ligne]. <http://www.silverson.fr/fr/produits/melangeurs-de-laboratoire/> (Page consultée le 27 août 2018)
- 147 Maury, C. ; Crispino, F. et Loranger, E. 2019. *"Preliminary Study of Laminated Glass with Nanocellulose and Poly(vinyl butyral) for Safety Glazing"*. BioResources, Vol. 14, n° 2, pp. 4157-4170.
- 148 LabCompare. "Nicolet iS FT-IR Spectrometer from Thermo Scientific". [En ligne]. <https://www.labcompare.com/116-Infrared-Spectrophotometer-IR-FTIR-Spectrometer/42545-Nicolet-iS10-FT-IR-Spectrometer/> (Page consultée le 23 février 2018)
- 149 Vortex Solution. Vitro Plus/Ziebart. [En ligne]. <http://www.vitroplus.com/teintage-de-vitres.html> (Page consultée le 6 mars 2017)
- 150 Société de l'assurance automobile Québec. 9 Sept. 2014. [En ligne]. http://www.saaq.gouv.qc.ca/securite_routiere/vehicules_technologies/vitres_teintees/ (Page consultée le 6 mars 2017)
- 151 Laser Labs Inc. Tint Meter Model 200. [En ligne]. <http://www.laser-labs.com/products/tint-meter-model-200> (Page consultée le 6 mars 2017)
- 152 INSTRON. « Essai de flexion ». [En ligne]. <http://www.instron.fr/fr-fr/ourcompany/library/glossary/f/flexure-test> (Page consultée le 6 mars 2017)
- 153 American Society for Testing and Materials. Standard D790-03. "Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials."

-
- 154 INSTRON. « Puits de Chute CEAT 9340 ». [En ligne]. <http://www.instron.fr/fr-fr/products/testing-systems/impact-systems/drop-weight-testers/9340-drop-tower> (Page consultée le 11 septembre 2017)
- 155 Laboratoire Mag Québec Inc., « Fiche signalétique Éthanol – Alcool éthylique dénaturé ». [En ligne]. http://laboratoiremagquebec.com/fiches_signalétique/ETHANOL%20DENATURE%20A%20_alcool%20ethylique.pdf (Page consultée le 22 février 2019)
- 156 VWR, part of aventor. « Éthanol absolu, anhydre ». [En ligne]. <https://fr.vwr.com/store/product/733189/ethanol-absolu-anhydre-max-0-003-h2o-99-8> (Page consultée le 22 février 2019)
- 157 SEYNI, A. 2008. « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage ». Université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse. [En ligne]. <http://oatao.univ-toulouse.fr/7820/1/seyni.pdf> (Page consultée le 26 février 2019)
- 158 Shim, G.-I. ; Eom, H.-W. ; Kim, S.-H. ; Park, J.-K. et Choi, S.-Y. 2015. *"Fabrication of lightweight and thin bullerproof windows using borosilicate glass strengthened by ion exchange"*. Composite Part B: Engineering, Vol. 69, pp. 44-49.
- 159 Shim, G.-I. ; Kim, S.-H. ; Eom, H.-W. ; Ahn, D.-L. ; Park, J.-K. et Choi, S.-Y. 2015. *"Improvement in ballistic impact resistance of a transparent bulletproof material laminated with strngthened soda-lime silicate glass"*. Composite Part B: Engineering, Vol. 77, pp. 169-178.
- 160 Dictionnaires de français Larousse. « Définitions : balistique ». [En ligne]. <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/balistique/7666> (Page consultée le 15 mars 2016)

-
- 161 Rebetez, P. 2007. « Balistique ». Cinématique vectorielle, 3^{ème} os, Théorie. [En ligne]. <http://owl-ge.ch/IMG/pdf/balistique.pdf> (Page consultée le 15 mars 2016)
- 162 Alain Gallusser. « Traces d'armes à feu – Expertise des armes et des éléments de munitions dans l'investigation criminelle. » 2^e édition revue et augmentée. Presses polytechniques et universitaires romandes, collection sciences forensiques.
- 163 Boudarham, G. 2014. « La balistique judiciaire – Sciences et techniques criminalistiques : quelle place dans l'établissement de la preuve judiciaire ? ». [En ligne]. <https://www.slideshare.net/GuillaumeBoudarhamPh/la-balistique-judiciaire> (Page consultée le 4 mars 2019)
- 164 Herra Kuulapaa. 2014. "High speed ballistics photography". [En ligne]. <http://kuulapaa.com/home/highspeed/pistols.html> (Page consultée le 19 mai 2016)
- 165 Kpenyigba, Kokouvi Mawuli. 2013. « *Etude du comportement dynamique et modélisation thermoviscoplastique de nuances d'acier soumises à un impact balistique* ». Thèse (Ph.D.) – Université de Lorraine, 2013, Metz, 167 p. [En ligne]. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2013_0272_KPENYIGBA.pdf
- 166 Zhang, X. et al. 2019. "Temperature effects on the low velocity impact response of laminated glass with different types of interlayer materials". International Journal of Impact Engineering, pp. 171-191. Woodhead Publishing
- 167 Backman, M.E, et Goldsmith, W. 1978. "The mechanics of penetration of projectiles into targets". International Journal of Engineering Science, Vol. 16, n°16, pp. 1-99.
- 168 Loganathan, T. M., Sultan, M.T.H., Gobalakrishnan, M.K., et Muthaiyah, G. 2019. "Ballistic impact response of laminated hybrid composite materials". Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites, Vol. 124, pp. 9-22.

-
- 169 Crispino Frank. Cours Problèmes Spéciaux III. Cours offert à l'Université du Québec à Trois-Rivières. Sessions été-automne 2016.
- 170 Gunnebo®. Guide des normes et réglementations. « Résistances Effraction/Balistique/Souffle d'explosion ». [En ligne]. <http://salestool.gunnebo.com/upload/Offline/Files/Products/Brochure/Standards-Regulations-Guide-16p-FR-lo.pdf> (Page consultée le 28 avril 2016)
- 171 Gyu-In, S. ; Seong-Hwan, K. ; Hyeng-Woo, E. Deok-Lae, A. ; Jong-Kyoo, P. et Se-Young, C. 2015. *"Improvement in ballistic impact resistance of a transparent bulletproof material laminated with strengthened soda-lime silicate glass"*. *Composite Part B*, Vol. 77, pp. 169-178.
- 172 Venkatanarayanan, P.S. et Joseph Stanley, A. 2012. *"Intermediate velocity bullet impact response of laminated glass fiber reinforced hybrid (HEP) resin carbon nano composite"*. *Aerospace Science and Technology*, Vol. 21, pp. 75-83.
- 173 Peter. "The myth of handgun "stopping power" : Part 1 of 3". March 30, 2011. [En ligne]. <https://bayourenaissanceman.blogspot.com/2011/03/myth-of-handgun-stopping-power-part-1.html> (Page consultée le 15 janvier 2019)
- 174 Deliège, G. ; Hannay, S. et Ponthot, J.P. 2011. « Modélisation par éléments finis de l'endommagement des composites à fibres tissées soumis à l'impact ». CSMA 2011, 10^{ème} Colloque National en Calcul des Structures, 9-13 Mai 2011, Presqu'île de Giens (Var, France).
- 175 Cugnoni, J. 2014. « Modélisation numérique en mécanique : des matériaux aux structures ». Colloques STI. [En ligne]. http://sti.epfl.ch/files/content/sites/sti/files/shared/smx/documents/Présentation_dr_CugnoniJ.pdf (Page consultée le 10 janvier 2017)

-
- 176 LAROUSSE – Dictionnaire de français. « Discrétisation ». [En ligne]. <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/discrétisation/25871> (Page consultée le 10 janvier 2017)
- 177 Gendre Lionel. 2013. « Les principales étapes de la simulation par éléments finis. Introduction à la simulation par éléments finis ». École Normale Supérieure Paris-Saclay. [En ligne]. http://eduscol.education.fr/sti/sites/eduscol.education.fr/sti/files/ressources/pedagogiques/7954/7954-annexe-les-principales-etapes-de-la-simulation-ensps_0.pdf (Page consultée le 28 janvier 2019)
- 178 Recht, R.F. et Ipson, T.W. 1963. "*Ballistic Perforation Dynamics*". J. Appl. Mech., Vol. 30, n° 3, pp. 384-390.
- 179 Zukas, A.J. 1978. "*Introduction to penetration mechanics. In: High velocity impact dynamics*". Wiley-Interscience, New York, 1990, pp. 297-319.
- 180 Gouvernement du Québec. Forêts, Faune et Parcs du Québec. « La Loi sur les forêts ». 2016. [En ligne]. <https://mffp.gouv.qc.ca/forets/quebec/quebec-regime-gestion-loi.jsp> (Page consultée le 23 août 2018)