

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

LA MODIFICATION DE LA CHIMIE DE SURFACE DES NANOFIBRILLES DE
CELLULOSE POUR UNE APPLICATION DANS LES VITRAGES DE SECURITE
ET/OU PARE-BALLES

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA
MAÎTRISE EN SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
MARIEM LASSOUED

DECEMBRE 2020

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

SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOIQUE (MS.C.A.)

Direction de recherche :Éric Loranger

Prénom et nom

Directeur de recherche

Frank Crispino

Prénom et nom

Codirecteur de recherche

Jury d'évaluationJean Brazeau

Prénom et nom

Évaluateur externe

Cyril Muehlethaler

Prénom et nom

Évaluateur interne

Éric Loranger

Prénom et nom

Directeur de recherche

Avant-propos

L'intérêt émergeant pour la nanotechnologie s'explique par son grand potentiel innovant pour les matériaux. Les procédés et produits mis en œuvre requièrent des expertises multidisciplinaires. Cependant, cette nouvelle économie ne saurait reposer uniquement sur des dérivés du pétrole, nos sociétés exigeant de plus en plus des produits fabriqués à partir de ressources renouvelables et durables, qui présentent de faibles risques pour la santé et la sécurité environnementale. Dans ce contexte, l'utilisation des nanomatériaux à base de cellulose suscite un intérêt considérable. Actuellement, les chercheurs des communautés du papier et du bois explorent les propriétés nanotechnologiques des ressources forestières comme solutions vers de nouveaux matériaux.

Notre projet vise à exploiter le papier kraft provenant des bois résineux pour développer des matériaux nanocomposites biodégradables à base de nanocellulose, présentant des avantages compétitifs par rapport aux polymères conventionnels.

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes plus chaleureux remerciements à mon directeur de recherche le professeur Éric Loranger pour son soutien, sa grande disponibilité et pour ses conseils avisés. Je remercie également le professeur Frank Crispino qui a été un codirecteur de la maîtrise de grande qualité par sa disponibilité et ses nombreux conseils durant la rédaction de ma mémoire.

J'adresse aussi mes remerciements à mes collègues au laboratoire, Aneeshma Peter et David Myja qui m'ont accompagné le long de mes recherches. Je veux aussi remercier Mme Isabelle Boulan, pour l'assistance technique qu'elle m'a apportée.

Je dédie cet humble travail avec sincérité et fierté, à mon conjoint Kamel, ton soutien inconditionnel et ton amour à toute épreuve témoignent de l'homme exceptionnel que tu es. A mes parents qui m'ont soutenue, m'ont encouragée durant toute ma période d'étude.

Je remercie enfin tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin à effectuer mes recherches dans des bonnes conditions.

Table des matières

Avant-propos.....	iii
Remerciements.....	iv
Liste des Figures	ix
Liste des tableaux.....	xii
Liste des équations	xiii
Liste des abréviations.....	xiv
Résumé.....	xv
Chapitre 1 - Introduction générale	1
1.1 Contexte et problématiques	1
1.2 Objectifs et stratégie de recherche	2
Chapitre 2 - Revue de la littérature	4
2.1 Généralité sur les nanofibrilles de cellulose (NFCs).....	4
2.2 Définition et propriétés des NFCs.....	4
2.3 Procédés d'obtention des NFC	6
2.3.1 Traitement mécanique.....	6
2.3.2 Prétraitement	8
2.3.2.1 Prétraitement enzymatique	9
2.3.2.2 Prétraitement chimique.....	9
2.4 Modification de la surface des NFCs	13
2.4.1 Modification de surface par adsorption	13
2.4.2 Modification par greffage moléculaire	15
2.4.3 Modification par greffage de polymères.....	16
2.5 Composites à renforts nanocellulosiques : Bionanocomposites	19
2.5.1 Introduction.....	19

2.5.2	Procédés d'élaboration.....	20
2.6	Verre.....	24
2.6.1	Définition et composition	24
2.6.2	Types de verre de sécurité.....	24
2.6.2.1	Verre trempé	25
2.6.2.2	Verre feuilleté	25
2.6.3	Polyvinylbutyral (PVB)	28
2.7	Conclusion.....	29
Chapitre 3 - Matériels et méthode.....		30
3.1	Prétraitement chimique : Oxydation de la pâte Kraft au 4-acétamido-TEMPO	30
3.2	Dosages des groupements carboxyles	32
3.3	Traitement mécanique de gel de cellulose oxydé au TEMPO	34
3.4	Isolation des nanofibrilles de cellulose (NFC)	35
Chapitre 4 - Article scientifique I		37
4.1	Avant-Propos.....	37
4.2	Résumé	38
4.3	Abstract	39
4.4	Introduction	39
4.5	Experimentation	41
4.5.1	Materials	41
4.5.2	Preparation of NFC by TEMPO-mediated oxidation	41
4.5.3	Preparation of modified NFC film.....	42
4.5.4	Preparation of composite NFC/PVB.....	42
4.5.5	Characterization	42
4.6	Results	44

4.6.1	Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)	44
4.6.2	Effect of monomer and plasticizer quantities	46
4.6.2.1	Mechanical properties.....	46
4.6.2.2	Contact angle measurements	49
4.6.2.3	Optical properties	50
4.6.3	Morphological characterization	51
4.6.4	Thermogravimetric Analysis	51
4.6.5	Discussion : NFC/PVB composite.....	52
4.7	Conclusions	53
4.8	Acknowledgments.....	54
4.9	References	54
	Chapitre 5 - Article scientifique II	58
5.1	Avant-Propos.....	58
5.2	Résumé	59
5.3	Abstract	60
5.4	Introduction	60
5.5	Experimental	62
5.5.1	Materials	62
5.5.2	Preparation of the interlayers	63
5.5.3	Manufacture of laminated glazing	63
5.5.4	Characterization	64
5.5.4.1	Optical properties	64
5.5.4.2	Thickness	64
5.5.4.3	Scanning electron microscopy (SEM).....	64
5.5.4.4	Three-point bending	65

5.5.4.5	Drop Weight Test	65
5.6	Results and discussion.....	65
5.6.1	Optical and structural properties	65
5.6.2	Flexural properties of laminated glazing	68
5.6.3	Drop weight test of laminated glazing	70
5.7	Conclusions	73
5.8	Acknowledgments.....	74
5.9	References	74
	Chapitre 6 - Conclusions et perspectives	77
	Bibliographie.....	81

Liste des Figures

Figure 1.1 Présentation de verre feuilleté (Materials in motion : Glass 2017)	1
Figure 2.1 De la plante à la chaîne macromoléculaire de la cellulose	5
Figure 2.2 Représentation des domaines cristallins et amorphes des NFCs.....	5
Figure 2.3 Procédés mécaniques conventionnels pour la production des NFC	7
Figure 2.4 Prétraitements émergents entre 2013 et 2019 (Rol et al. 2019)	10
Figure 2.5 Principe de répulsion des nanofibrilles oxydées par TEMPO	11
Figure 2.6 Structure du TEMPO (gauche) et du 4-acétamido-TEMPO (droite)	12
Figure 2.7 Mécanisme d'oxydation catalytique des hydroxyles primaires C6 de la cellulose par TEMPO / NaBr / NaClO	12
Figure 2.8 Principales modifications chimiques sur la structure de la cellulose	14
Figure 2.9 Une image HRTEM d'une (A) seule nanofibrille. (B) nanofibrille modifiée au CTAB (Syverud et al. 2011)	15
Figure 2.11 Représentations schématiques d'un greffage chimique de polymères par les approches «Grafting to» (Greffage sur) et «Grafting from» (Greffage à partir de) (Pino-Ramos et al. 2017)	17
Figure 2.12 Oxydation des groupes 1,2-glycol suivie d'un greffage de méthacrylate de glycidyle (Stenstad et al. 2008).....	18
Figure 2.13 Structures chimiques des différents plastifiants	21
Figure 2.14 Courbes contrainte-déformation typiques comparant la méthode au solvant, la méthode de mélange direct et le PLA pur (Iwatake, Nogi, and Yano 2008).....	22
Figure 2.15 Techniques d'assemblage de nanofilms pour la préparation de matériaux fonctionnels (Richardson, Björnalm, and Caruso 2015).....	23
Figure 2.16 Présentation de verre classique, verre feuilleté et verre trempé (Vitrerie glass 2020)	25
Figure 2.17 Procédé de fabrication de verre feuilleté (Carrot et al. 2016)	26
Figure 2.18 Résultats des mesures de tests de flexion en quatre points avec trois matériaux intercalaires différents (PVB, SentryGlas (SG) et EVA) à trois températures différentes (Serafinavičius et al. 2013)	27
Figure 2.19 Structure de la chaîne PVB.....	29
Figure 3.1 Schéma du procédé de fabrication du NFC pure.....	30

Figure 3.2 Matière première	32
Figure 3.3 Dosage conductimétrique des groupements carboxylates.....	33
Figure 3.4 Système de traitement mécanique des fibres de cellulose oxydées TEMPO en utilisant un homogénéisateur IKA	35
Figure 3.5 Dispersion de gel de cellulose avant (a) et après (b) la centrifugation.....	36
Figure 3.6 Évaporateur rotatif de marque Heidolph	36
Figure 4.1 ATR-FTIR spectra of pure NFC 11 (a), modified NFC 3 (b) films	45
Figure 4.2 A) Schematic of cellulose modifications, B) Photographs of the pure NFC and modified NFC (Example: NFC 4) films placed on a white background paper to demonstrate their properties.....	45
Figure 4.3 Iso-response profilers predicting effects of GMA (horizontal axis) and glycerol (vertical axis) volumes on Young's modulus E (Y1), tensile stress (Y2), Elongation at break ϵ (Y3), Specific Absorbed Energy (Y4), Contact Angle (Y5) and Light Transmission (Y6)	47
Figure 4.4 Tensile stress-strain curves of pure NFC 11, modified NFC 3, 4, 5 and 6, Films	49
Figure 4.5 Water contact angles of pure NFC 11, Glycerol modified NFC (NFC 8), GMA modified NFC (NFC 3) and modified NFC (NFC 5)	50
Figure 4.6 SEM micrographs of the cross section and surfaces of pure NFC and modified NFC	51
Figure 4.7 Thermogravimetric analysis of pure NFC 11, NFC (2-6-9) and NFC 3 films	52
Figure 4.8 Mechanical properties of Composite NFC (4)/PVB	53
Figure 5.1 Laminated glazing (a) normal, (b) broken.....	61
Figure 5.2 Loading model for three-point bending tests according to ASTM D790-03 ..	65
Figure 5.3 Films photography (left) and cross-section micrographs (right) of PVB, modified NFC and NFC/PVB interlayers (C3, 50% NFC).....	67
Figure 5.4 Light transmission as function of interlayers thickness for C1 (0%NFC), C2 (40%NFC), C3 (50%NFC) and C4 (70%NFC)	68
Figure 5.5 A) Laminated glazing photographs after testing and B) three-point bending load-extension curves.....	69

Figure 5.6 Calculated weight and thickness of the intercalary composites in a (10x10 cm ²) glazing	70
Figure 5.7 (A) Impact force-time responses and (B) Absorbed energy-time responses of D1 (100 % PVB), D2 (40 % NFC) and D3 (50 % NFC).....	71

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Effet de différents prétraitements cellulaires sur certaines propriétés des fibres et des NFCs (Rol et al. 2019).....	8
Tableau 2.2 Propriétés des matériaux du verre sodocalcique (Bouaouadja et al. 2011) ..	24
Table 4.1 Response-Surface design array of experiments.....	44
Table 4.2 Experimental design and results of different dependent variables	46
Table 5.1 The compositions of NFC/PVB interlayers $20 \times 20\text{cm}^2$ and $40 \times 40\text{ cm}^2$	64
Table 5.2 Characteristic of films and laminated glazing ($10 \times 10\text{ cm}^2$)	66
Table 5.3 Summary of the maximum value of the drop weight testing.....	71

Liste des équations

Équation 3.1. $X = ([\text{NaOH}] \times (V_{E2} - V_{E1})) / m$ (pâte).....	33
Équation 3.2 Siccité=100-((m_{sec}/m_h) × 100)	34
Équation 4.1 Y1 (Young's modulus E (MPa))=83.492-905.308X2+847.696X2.....	48
Équation 4.2 Y2 (Tensile stress (MPa))=6,011-5,057X2	48
Équation 4.3 Y3 (Elongation at break ε (%))= 14,683+4,778X2-8,175X2 ²	48
Équation 4.4 Y4 (Specific Absorbed Energy (J.cm ⁻²))= 1,524+0,127X2-1,206X2 ²	48
Équation 4.5 Y5 (Contact Angle)= 54,173+16,555X1+10,029X2 +7,595X1X2.....	50

Liste des abréviations

Techniques d'analyse

ATG	Analyse thermogravimétrique
HRTEM	Microscopie électronique à transmission haute résolution
IR-TF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage

Produits chimiques et matériaux

APS	Persulfate d'ammonium
CB	Cellulose bactérienne
CTAB	Bromure de cétyltriméthylammonium
DDAB	Didodecyldiméthylammonium bromide
DMIPSCl	Isopropyl diméthylchlorosilane
GMA	Glycidyle méthacrylate
MFC	Microfibrille de cellulose
NCC	Nanocristaux de cellulose
PEG	Polyéthylène glycol
PLLA	Poly (L-lactide)
PLA	Acide polylactique
PVB	Polyvinyle butyral
TEMPO	2, 2, 6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxy
THF	Tétrahydrofurane
TOCN	Nanofibrilles de cellulose oxydées au TEMPO

Grandeurs physico-chimiques

DP	Degré de polymérisation
DS	Degré de substitution
E	Module de Young
IC	Indice de cristallinité
Tg	Température de transition vitreuse

Résumé

Ce travail porte sur le développement d'un film à base de nanofibrilles de cellulose (NFC) pour la mise en œuvre d'un biocomposite. Il sera utilisé comme intercalaire dans les vitrages feuillettés à fin d'offrir des propriétés de résistance, de flexibilité et de transparence compétitives par rapport à un intercalaire de polymère seul. Cependant, les films NFCs purs ne sont pas très flexibles et sont très hydrophiles ce qui limite leurs applications et leurs dispersions dans la plupart des matrices polymères non polaires, dont notamment le polyvinyle butyral (PVB) actuellement utilisé dans l'industrie du vitrage feuilletté. L'objectif est de produire une NFC modifiée qui sera utilisée dans la synthèse d'intercalaires composites pour les vitrages de sécurité. Par la suite, une optimisation des assemblages de vitrage laminés avec ces intercalaires sera réalisée.

Dans un premier temps, une modification de la chimie de surface des NFCs a été utilisée afin d'améliorer les performances des films NFCs purs ainsi que la compatibilité avec la matrice polymère, le PVB. La modification développée consiste à greffer des chaînes de poly (Glycidyle méthacrylate) par polymérisation *in situ* à la surface des NFCs suivie par l'ajout d'un plastifiant, le glycérol. Les résultats obtenus sont très encourageants puisque les films NFC modifiés présentent une transmittance de lumière élevée (93%), avec une augmentation d'hydrophobité (83°) et de flexibilité. Des tests exploratoires laissent entrevoir un allongement à la rupture 3 fois supérieur du NFC par rapport au PVB et 8 fois plus d'énergie absorbée, avec une diminution de la moitié de la contrainte à la rupture par rapport à un intercalaire de PVB seul. Ces résultats font l'objet d'ailleurs l'objet d'un article scientifique dans le journal *Carbohydrate polymers*.

Dans un deuxième temps, des assemblages des vitrages avec des intercalaires composites renforcés à 40, 50 et 70 % en masse de NFC modifiée ont été élaborés et caractérisés. Les composites NFC/PVB sont indéniablement plus légers (19 % par rapport à un film 100 % PVB). Au début, des vitrages feuillettés ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) ont été caractérisés par un essai de flexion en trois points. Les premiers tests effectués indiquent que les vitrages laminés avec les intercalaires composites renforcés à 40% et 50% de NFC modifiée présentent des caractéristiques mécaniques intéressantes de points de vue résistance à la rupture et d'allongement. Ces intercalaires prometteurs ont été ensuite laminés entre deux vitres de

dimension supérieure ($30 \times 30 \text{ cm}^2$) puis testés sous impact par un test de puits de chute (dynamique, environ 4 m/s). Le vitrage laminé avec le composite renforcé à 40% de NFC a montré de meilleures propriétés d'impact. En effet, la force nécessaire pour briser ce vitrage feuilletté avec cet intercalaire serait respectivement, 1,8 et 3 fois plus élevée que celle de 100 % PVB et 50 % NFC. La capacité d'absorption d'énergie du vitrage feuilletté avec composite à 40% NFC serait aussi très élevée, de l'ordre de 25 J, alors que nos témoins 100 % PVB sont de l'ordre de 15 J pour les 100 % PVB et un peu moins de 8 J pour les NFC 50 %. Ces résultats font présentement l'objet d'une soumission dans le journal scientifique *Cellulose*.

Finalement, cette étude, par l'atteinte de nos objectifs principaux, a mis en évidence que la nanofibrille de cellulose modifiée est un excellent candidat pour la fabrication des vitrages de sécurité légers et résistants. Cependant des tests mécaniques dynamiques à plus haute vitesse (essais balistiques) sont nécessaires pour confirmer les résultats, déjà fort encourageants.

Mots clés : Nanofibrille de cellulose (NFC), Oxydation TEMPO, biocomposite, modification chimique, Glycidyle méthacrylate, glycérol, polyvinyle butyral, vitrages de sécurité et pare-balles

Chapitre 1 - Introduction générale

1.1 Contexte et problématiques

Le Canada reste un marché très attractif pour certains grades de papier et les produits dérivés de la biomasse forestière. Pour sécuriser sa pérennité, l'industrie papetière canadienne doit surmonter le piège de la banalisation des produits papetiers classiques et renouveler sa base de produits, idéalement avec une forte valeur ajoutée. Présentement, la demande des consommateurs pour des produits biosourcés, recyclables et biodégradables est en forte augmentation. Cette tendance ne peut que se poursuivre, car la majorité de ces produits représentent une solution ou une alternative possible face aux défis qu'évoquent les changements climatiques, la dépendance à l'égard des combustibles fossiles et la hausse des prix des produits pétroliers. Ainsi, de nombreux matériaux classiques sont remplacés en totalité ou partiellement par des matériaux biosourcés surtout dans les applications où le caractère léger doit s'associer à une résistance élevée comme le génie civil, l'industrie des transports ou bien encore celle des sports et loisirs.

C'est dans ce contexte général que s'inscrit le choix de l'application de notre projet, l'industrie du verre feuilleté. En effet, actuellement les verres feuilletés, appelé aussi verres laminés, sont composés d'au moins deux vitres séparées par un film plastique transparent (Figure 1.1), sont non seulement utilisées comme façade / fenêtres en verre et dans les pare-brise de voiture, mais aussi comme éléments structuraux dans les bâtiments modernes transparents.

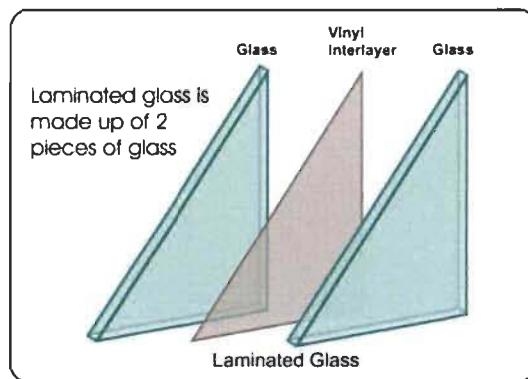


Figure 1.1 Présentation de verre feuilleté (Materials in motion : Glass 2017)

L'intérêt du verre feuilleté réside dans sa résistance face aux impacts. La présence des films entre les couches de verre rend difficile tout transpercement des vitrages. En cas d'impact, de nombreuses fissures apparaissent, mais les fragments de verre tendent à demeurer collés sur l'intercalaire. C'est donc également un gage de sécurité puisqu'il n'y aura pas de projection de verre et donc, moins de risques de blessures. Cette industrie est en plein développement, en raison de la demande du domaine de construction face à l'augmentation des catastrophes naturelles, des manifestations violentes ou encore les attaques terroristes.

Les vitrages actuels sont laminés à l'aide d'un polymère thermoplastique, le polyvinyle butyral (PVB) qui est non biodégradable, lourd, onéreux et issu du pétrole. L'idée de notre projet est de développer des nouveaux intercalaires renouvelables ayant des propriétés mécaniques compétitives par rapport à cet intercalaire thermoplastique à base de pétrole. Pour ce faire, les nanofibrilles de cellulose (NFCs) sont des nanomatériaux prometteurs. Elles ont retenu notre attention en raison de leurs biodégradabilités, de leurs grandes surfaces spécifiques, de leurs faibles densités, de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur transparence (sous certaines conditions).

En ce qui concerne la littérature disponible, les sujets traitant des NFCs augmentent quotidiennement, et ce, bien qu'une large terminologie est utilisée pour identifier les nanofibrilles de cellulose. Rol et al (2019) ont montré que le nombre d'articles publiés sur la nanocellulose a été multiplié par six au cours de ces dernières années et les études sur les nanofibrilles de cellulose (NFCs) représentent près de 65% de cette littérature. Ces nanomatériaux peuvent être fonctionnalisés, ce qui leur confère des propriétés supplémentaires qui pourraient être utilisées pour des applications à haute valeur ajoutée. Son fort caractère hydrophile est un facteur limitant pour l'application envisagée, car favorisant la structure ordonnée des nanofibres, donc s'opposant à leur étirement et leur flexion. De ce fait, la modification des NFCs est également une étape clé pour améliorer les performances des films ainsi que sa compatibilité avec différentes matrices polymères polaires dans l'élaboration des matériaux composites.

1.2 Objectifs et stratégie de recherche

Dans le cadre du projet, l'objectif général est de développer un intercalaire pour vitrage laminé composé de nanofibrilles de cellulose et de PVB. Pour ce faire, nous devons poser

l'hypothèse que nous serons en mesure de fabriquer une NFC modifiée qui sera intégrée dans la mise en œuvre d'un composite biosourcé, en offrant des propriétés de résistance, de flexibilité et de transparence compétitives par rapport à un intercalaire de PVB seul.

Afin de valider notre hypothèse, le manuscrit est organisé en trois grandes parties. **La première partie** porte sur la connaissance des nanofibrilles de cellulose (NFCs) et les nanocomposites à base des NFCs ainsi qu'une étude bibliographique sur les vitrages feuillettés. Cette partie permettra d'identifier les principaux défis à relever avant de développer une nouvelle procédure de modification chimique des NFCs. **La deuxième partie** visera à développer un nouveau procédé de modification chimique de la surface des NFC. **La troisième partie**, évaluera finalement, l'utilisation potentielle des films NFCs modifiés comme intercalaire dans les vitrages feuillettés.

Chapitre 2 - Revue de la littérature

2.1 Généralité sur les nanofibrilles de cellulose (NFCs)

Les matériaux biosourcés apparaissent comme une solution durable et prometteuse, capable de remplacer les matériaux toxiques ou non biodégradables issus de la pétrochimie, tout en offrant des propriétés au moins équivalentes. Dans cette optique, la cellulose se présente comme une source d'innovation à fort potentiel. C'est le polymère le plus abondant sur la terre, produit par photosynthèse à hauteur de 10^{11} tonnes / an (Zimmermann, Bordeanu, and Strub 2010). À partir de ce polymère biosourcé, Turbak et al. (1983) ont extrait la nanocellulose par un traitement mécanique. Bien que les nanostructures de cellulose soient constituées du même biopolymère, les types de matière première et les méthodes d'extraction déterminent ses propriétés et ses applications. Généralement, il existe trois grandes familles de nanomatériaux cellulosiques, à savoir les nano/microfibrilles de cellulose (NFC / MFC), obtenues par la désintégration mécanique, chimiquement assistée ou non, de fibres cellulosiques ; les nanocristaux de cellulose (NCC), obtenus par hydrolyse acide ; et la cellulose bactérienne (CB), produits par des bactéries (García et al. 2016). Cette revue portera sur les nanofibrilles de cellulose (NFCs).

2.2 Définition et propriétés des NFCs

Dans les fibres lignocellulosiques qui ont des diamètres de l'ordre du micromètre et des longueurs de l'ordre du millimètre, la cellulose agit comme un élément structurel avec une teneur d'environ 45%. Ces fibres de cellulose ont été fibrillés pour obtenir des agglomérats d'unités de microfibrilles de cellulose appelées aussi nanofibrilles de cellulose (NFCs) (Zimmermann, Bordeanu, and Strub 2010). Les NFCs sont des nanoéléments longs, flexibles et très allongés. Elles représentent la plus petite unité structurelle de fibre et se composent d'un faisceau de molécules de chaîne de cellulose, composée d'unités D-anhydroglucose (UAG) liées entre elles par des liaisons β -(1→4)-glycosidiques et étirées à une taille de l'ordre de 20 à 100 nm, et une longueur généralement à l'échelle micrométrique (García et al. 2016 ; Rol et al. 2019). La figure 2.1 montre une structure hiérarchique schématique de la biomasse à la NFC.

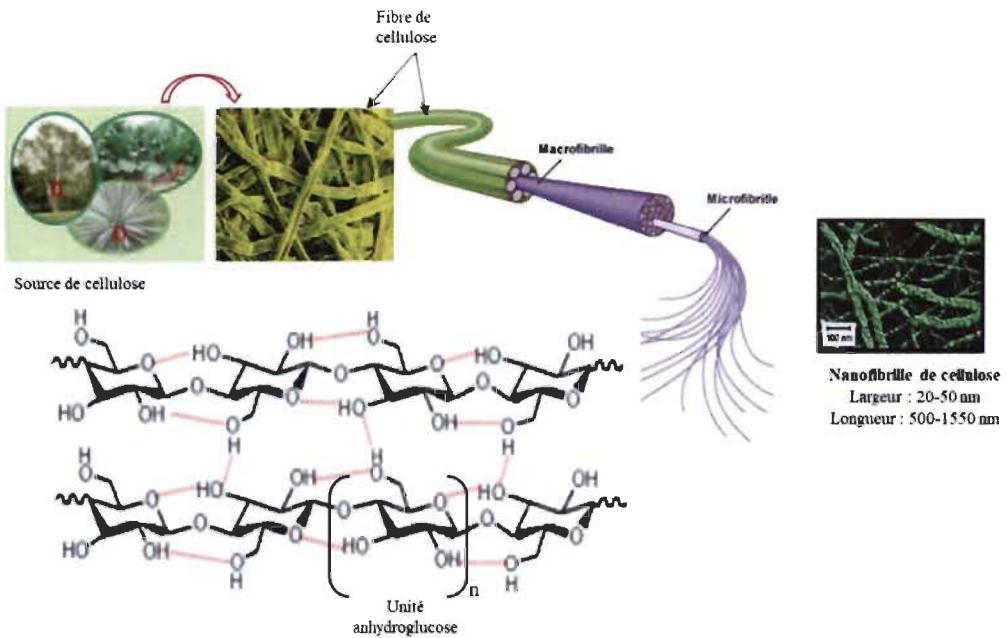


Figure 2.1 De la plante à la chaîne macromoléculaire de la cellulose

Les matériaux cellulosiques, et plus particulièrement les nanofibrilles de cellulose présentent des domaines cristallins séparés par des domaines moins ordonnés, appelés zones amorphes, qui sont des points potentiels d'attaques chimiques et biochimiques (Figure 2.2).

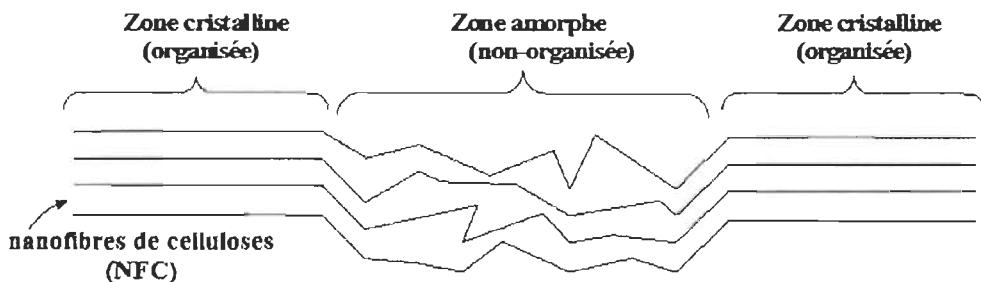


Figure 2.2 Représentation des domaines cristallins et amorphes des NFCs

La présence de ces domaines confère aux NFCs des propriétés intéressantes. Par exemple en raison des parties cristallines, les nanofibrilles de celluloses ont une résistance à la traction élevée qui les prédisposent à de nombreuses applications. Outre les propriétés mécaniques exceptionnelles, les nanofibrilles de cellulose présentent d'autres avantages tels que la transparence et la réactivité élevée en raison de la présence des groupes réactifs

sur leur grande surface (Rol et al. 2019). Des travaux antérieurs (García et al. 2016 ; Rol et al. 2019 ; Nechyporchuk, Belgacem, and Bras 2016) ont démontré que la méthode de fabrication des NFCs détermine ses principales propriétés. En conséquence, une description des procédés d'obtention des NFCs est nécessaire.

2.3 Procédés d'obtention des NFC

Dans les années 80, Turbak et al. (1983) ont été les premiers à isoler les NFCs en faisant passer une suspension aqueuse de pâte de bois mou dans un homogénéisateur haute pression. Après homogénéisation répétée, ils ont obtenu une dispersion diluée de NFC ayant un aspect de gel. Ce brevet a marqué l'émergence de nombreuses études de recherche importantes axées sur l'optimisation des processus de production des NFCs.

2.3.1 Traitement mécanique

Aujourd'hui, de nombreux traitements mécaniques peuvent être utilisés produisant des faisceaux de cellulose à micro et nanoéchelle. L'homogénéisateur, le microfluidiseur et le broyeur sont les techniques les plus couramment utilisées pour désintégrer la cellulose (Figure 2.3) (Rol et al. 2019 ; Nechyporchuk, Belgacem, and Bras 2016 ; Lavoine et al. 2012). Pendant le processus d'homogénéisation, la suspension de cellulose est pompée à haute pression à travers un petit espace créé par une valve et un anneau d'impact. La valve s'ouvre et se ferme rapidement soumettant les fibres à des forces de cisaillement et d'impact, qui assurent la fibrillation de la cellulose (Figure 2.3). Ce procédé a été largement utilisé par des chercheurs pour produire les NFCs sans prétraitement (Turbak, Snyder, and Sandberg 1983 ; Dufresne, Dupeyre, and Vignon 2000) ou avec prétraitement chimique (Besbes, Vilar, and Boufi 2011) et enzymatique (Siqueira et al. 2010).

Comme alternative à un homogénéisateur, Zimmermann et al. (2004) ont rapporté l'utilisation d'un microfluidiseur. La suspension de cellulose est injectée à haute pression à travers une chambre en forme de Z ou Y avec un petit diamètre de canal. La cellulose est ensuite expulsée à travers un orifice d'une largeur comprise entre 100 et 400 µm (Figure 2.3). La pression élevée et les impacts sur le canal favorisent un haut degré de fibrillation des fibres de cellulose (Rol et al. 2019 ; Nechyporchuk, Belgacem, and Bras 2016 ; Lavoine et al. 2012 ; Zimmermann, Pöhler, and Geiger 2004).

Une autre technique couramment utilisée pour la production des NFCs est basée sur un processus de broyage. Le principe consiste à faire passer la pâte de cellulose entre une meule statique et une meule tournante à environ 1500 tr / min (Figure 2.3). Des forces de cisaillement sont générées par les meules et les fibres cellulosiques sont délamинées (Rol et al. 2019 ; Nechyporchuk, Belgacem, and Bras 2016 ; Lavoine et al. 2012 ; Iwamoto, Nakagaito, and Yano 2007).

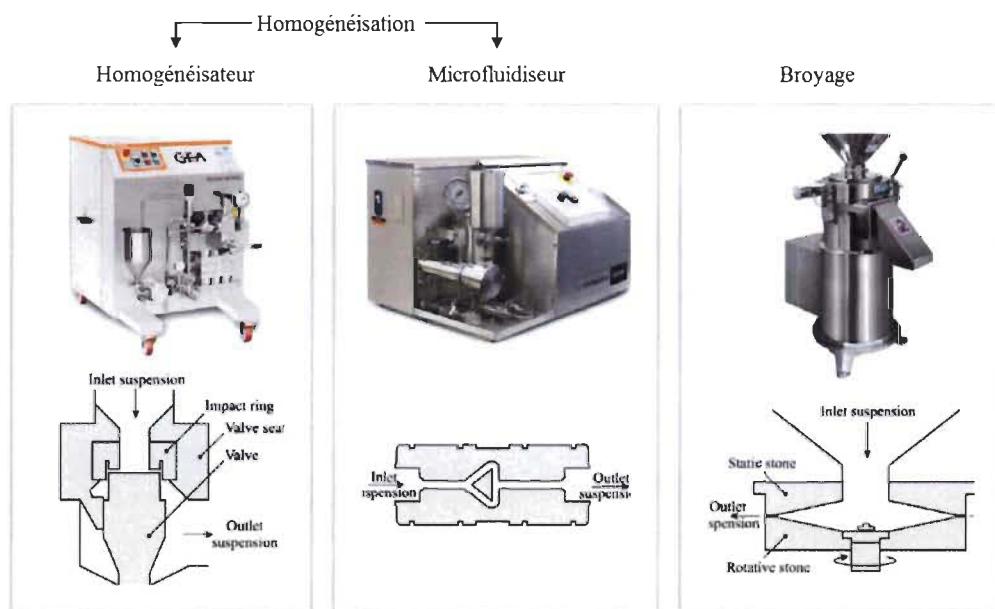


Figure 2.3 Procédés mécaniques conventionnels pour la production des NFC

D'autres méthodes sont aussi étudiées afin de trouver des solutions plus bénéfiques pour la production des NFCs tel que l'utilisation des extrudeuses (Ho et al. 2015), des mélangeurs (Boufi and Chaker 2016), des ultrasons (Loranger, Piché, and Daneault 2012), des raffineurs (Hassan, Hassan, and Oksman 2011), du « cryocrushing » (Wang, Sain, and Oksman 2007), l'explosion de vapeur (Cherian et al. 2010), etc. Cependant, la production des NFCs par un processus mécanique seulement nécessite plusieurs passes qui peuvent s'élever jusqu'à 30 (Lavoine et al. 2012 ; Hassan, Hassan, and Oksman 2011). Cette exigence entraîne une consommation élevée d'énergie qui se traduit par un impact environnemental négatif et un coût monétaire en conséquence. De plus, les NFCs obtenues ont une dispersion aqueuse à faible teneur en solides, ce qui entraîne des coûts de transport

élevés, des limitations pour certaines applications et des problèmes de stockage (García et al. 2016 ; Rol et al. 2019 ; Nechyporchuk, Belgacem, and Bras 2016 ; Lavoine et al. 2012).

Des prétraitements chimiques et enzymatiques ont été développés pour limiter la consommation d'énergie et favoriser la préparation homogène de matériaux à l'échelle nanométrique.

2.3.2 Prétraitement

De nos jours, 2 prétraitements principaux pourraient être appliqués sur les fibres de cellulose pour produire de la NFC, à savoir (i) un prétraitement enzymatique ou (ii) un prétraitement chimique. Ces types de prétraitements influencent fortement les propriétés des NFCs obtenues. Le tableau 2.1 ci-dessous présente les effets de quelques types de prétraitements sur le degré de polymérisation (DP), l'indice de cristallinité (IC), la charge sur les fibres, le module de Young et la transparence des NFCs résultantes (Rol et al. 2019). Le degré de polymérisation (DP) correspond au nombre d'unités anhydroglucose constitutives d'une chaîne de cellulose tandis que l'indice de cristallinité (IC) présente le taux des phases cristallines présentes dans la cellulose. Les propriétés mécaniques des NFCs sont évaluées par la mesure de module d'Young appelés aussi module d'élasticité.

Tableau 2.1 Effet de différents prétraitements cellulaires sur certaines propriétés des fibres et des NFCs (Rol et al. 2019)

	Impact sur les fibres			Propriétés des NFCs	
	DP	IC	Charge sur les fibres	Module d'Young	Transparence (%)
Enzymatique	Diminuer (800–300)	Augmenter (82-88%)	0	8–16 GPa	80
Oxydation TEMPO	Diminuer (200)	Pas de changement	0,8–1,5 mmol/g	7-10 GPa.	90
Cationisation	Diminuer (1400–320)	Pas de changement	DS = 0,015-0,5	10 GPa	80
Phosphorylation	Diminuer (537)	Pas de changement	800–2100 µeq/g	6,11*10-6 Nm/kg	95
Carboxyméthylation	/	Diminuer (62–35)	DS = 0,09	7 GPa	/
Sulfoéthylation	Pas de changement	Diminuer (61–41)	674 µeq/g	/	/

2.3.2.1 Prétraitement enzymatique

Le prétraitement enzymatique des fibres de cellulose pour la production des NFCs a été développé en 2007 par Pääkkö et al. (2007). Ils ont proposé une méthode pour désintégrer les fibres de cellulose en combinant l'hydrolyse enzymatique avec un cisaillement mécanique et une homogénéisation à haute pression. L'ajout de l'enzyme a permis une hydrolyse sélective de la cellulose non cristalline, ce qui a facilité la désintégration mécanique. Henriksson et al. (2007) ont étudié le prétraitement enzymatique en appliquant différentes concentrations d'enzyme et en utilisant un homogénéisateur pour 20 passages. Au cours de l'hydrolyse enzymatique, la diminution du degré de polymérisation (DP) et l'augmentation de l'indice de cristallinité ont généralement été observées (Tableau 2.1). Ainsi, le prétraitement enzymatique confère une structure plus favorable au NFC, car il réduit la longueur des fibres et augmente l'étendue des matériaux fins, par rapport au résultat du prétraitement par hydrolyse acide.

Le prétraitement enzymatique est une méthode respectueuse de l'environnement qui permet parfois de remplacer les acides forts par des enzymes. Cependant, ce prétraitement ne diminue pas la consommation d'énergie, car il nécessite souvent l'utilisation d'un raffinage couplé à une autre méthode de désintégration mécanique. Aussi, les NFCs obtenues ne sont pas fonctionnalisées et d'autres modifications sont nécessaires pour élargir leurs applications.

2.3.2.2 Prétraitement chimique

Les prétraitements chimiques de la cellulose conduisent généralement à la formation de groupes fonctionnels à la surface des NFCs qui sont très utiles pour diminuer la consommation d'énergie et offrir également de nouvelles propriétés aux NFCs. En raison de la présence des groupes hydroxyles, la cellulose peut être affectée différemment selon les produits chimiques et les conditions appliquées. De nos jours, des nombreuses méthodes de prétraitement chimiques ont été rapportées dans la littérature. Rol et al. (2019) ont donné une revue détaillée sur les prétraitements émergents entre 2013 et 2019, soit (a) l'oxydation TEMPO, (b) l'oxydation au periodate suivie d'une sulfonation, (c) l'utilisation de solvants eutectiques profonds et (d) la phosphorylation (Figure 2.4). Ces prétraitements

conduisent à des NFCs fonctionnalisées avec diverses propriétés supplémentaires et de qualité différente. À partir de tableau 2.1, on remarque que l'oxydation TEMPO présente la meilleure combinaison entre les propriétés mécaniques et la transparence des NFCs résultantes. D'ailleurs, c'est le prétraitement le plus étudié avec plus de 30 % de la totalité des publications sur les prétraitements chimiques entre 2013 et 2019 (Figure 2.4). Nos efforts se sont concentrés sur la modification TEMPO comme un prétraitement chimique des fibres de cellulose.

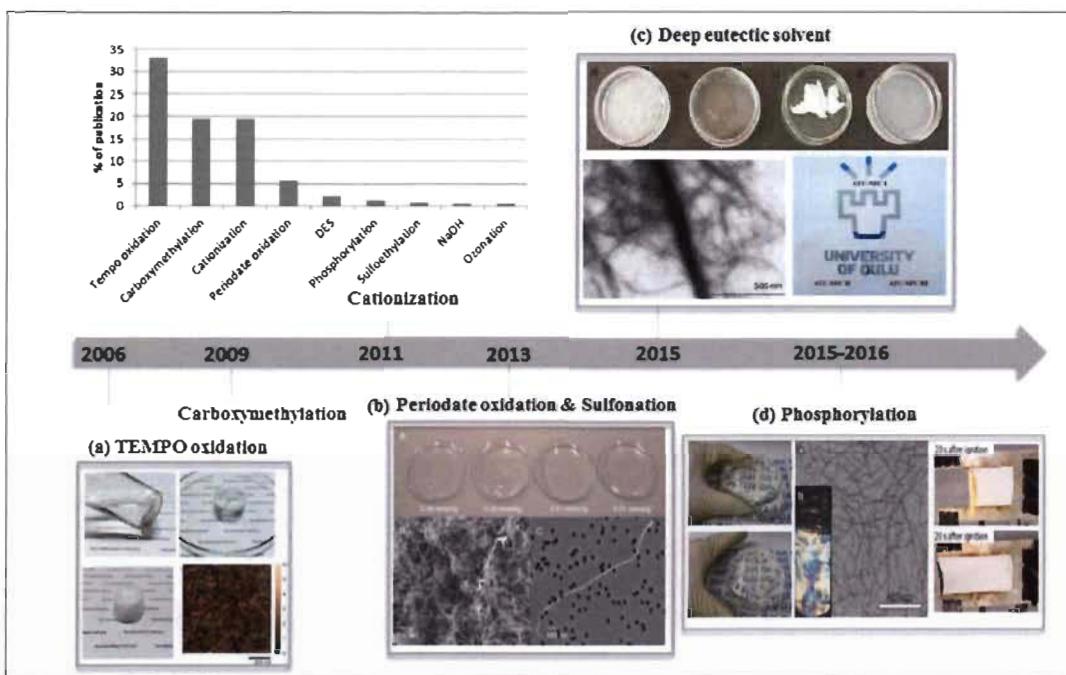


Figure 2.4 Prétraitements émergents entre 2013 et 2019 (Rol et al. 2019)

Cette méthode est bien connue pour modifier sélectivement la surface de la cellulose dans des conditions aqueuses et douces (Saito et al. 2006). Les nanofibrilles de cellulose oxydées au TEMPO (TOCN) possèdent de très bonnes propriétés comme indiqué dans le tableau 2.1. En fait, comme une voie d'utilisation des NFCs est en tant que renforts dans les composites, alors leur comportement mécanique est l'une des propriétés les plus importantes à prendre en compte à ce stade. De plus, le prétraitement par oxydation TEMPO diminue la consommation d'énergie à des valeurs inférieures à 7 MJ / kg, soit beaucoup plus bas qu'un traitement enzymatique ou un homogénéisateur haute pression (700–1400 MJ / kg). En effet, par l'oxydation TEMPO les nanofibrilles dans les fibres se

séparent plus facilement les unes des autres en raison des forces répulsives des groupes carboxylates créées sur la surface des fibres (Isogai et al. 2018) (Figure 2.5).

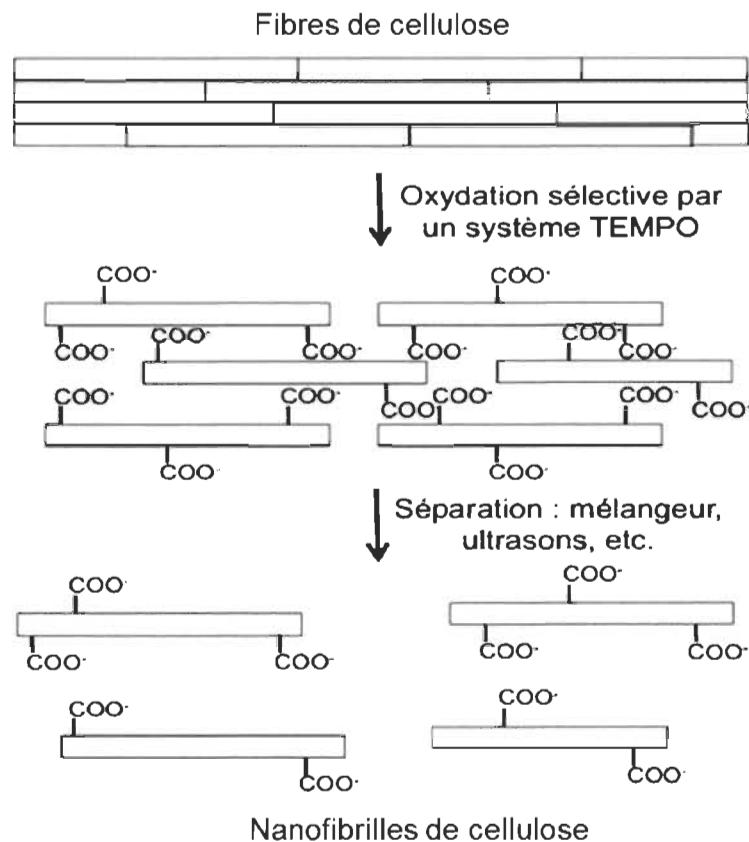


Figure 2.5 Principe de répulsion des nanofibrilles oxydées par TEMPO

Le système TEMPO / NaBr / NaClO est souvent utilisé. Le degré d'oxydation de la cellulose est déterminé par la quantité de NaOCl ajoutée, le réactif limitant. Le dérivé 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (4-acétamido-TEMPO) est le plus souvent utilisé en raison de sa plus grande solubilité en milieu aqueux et de sa stabilité chimique. Les structures du réactif 4-acétamidoTEMPO et du TEMPO sont présentées dans la figure 2.6 ci-dessous.

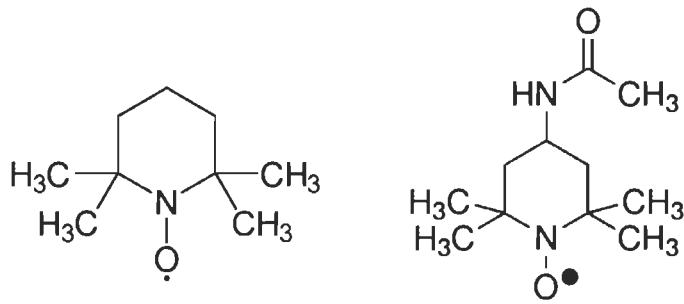


Figure 2.6 Structure du TEMPO (gauche) et du 4-acétamido-TEMPO (droite)

Dans ce système, l'oxydant principal NaOCl est ajouté à des suspensions aqueuses de cellulose en présence de quantités catalytiques de 4-acétamidoTEMPO et NaBr, à pH entre 10 et 11 et à température ambiante. Dans ce système réactif, seuls le NaClO et le NaOH sont consommés au cours de la réaction (Rol et al. 2019 ; Nechyporchuk, Belgacem, and Bras 2016 ; Lavoine et al. 2012 ; Saito et al. 2006 ; Isogai et al. 2018). Le principe de base de cette forme de prétraitement consiste à convertir sélectivement les groupes hydroxyles primaires C6 de la cellulose en groupes C6-carboxylate de sodium à travers des aldéhydes en C6 (Figure 2.7).

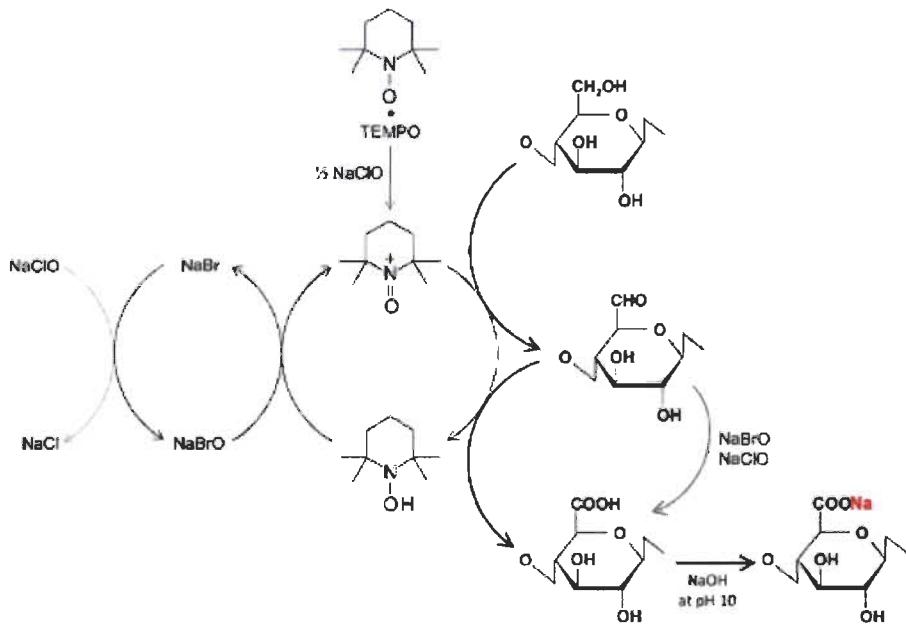


Figure 2.7 Mécanisme d'oxydation catalytique des hydroxyles primaires C6 de la cellulose par TEMPO / NaBr / NaClO

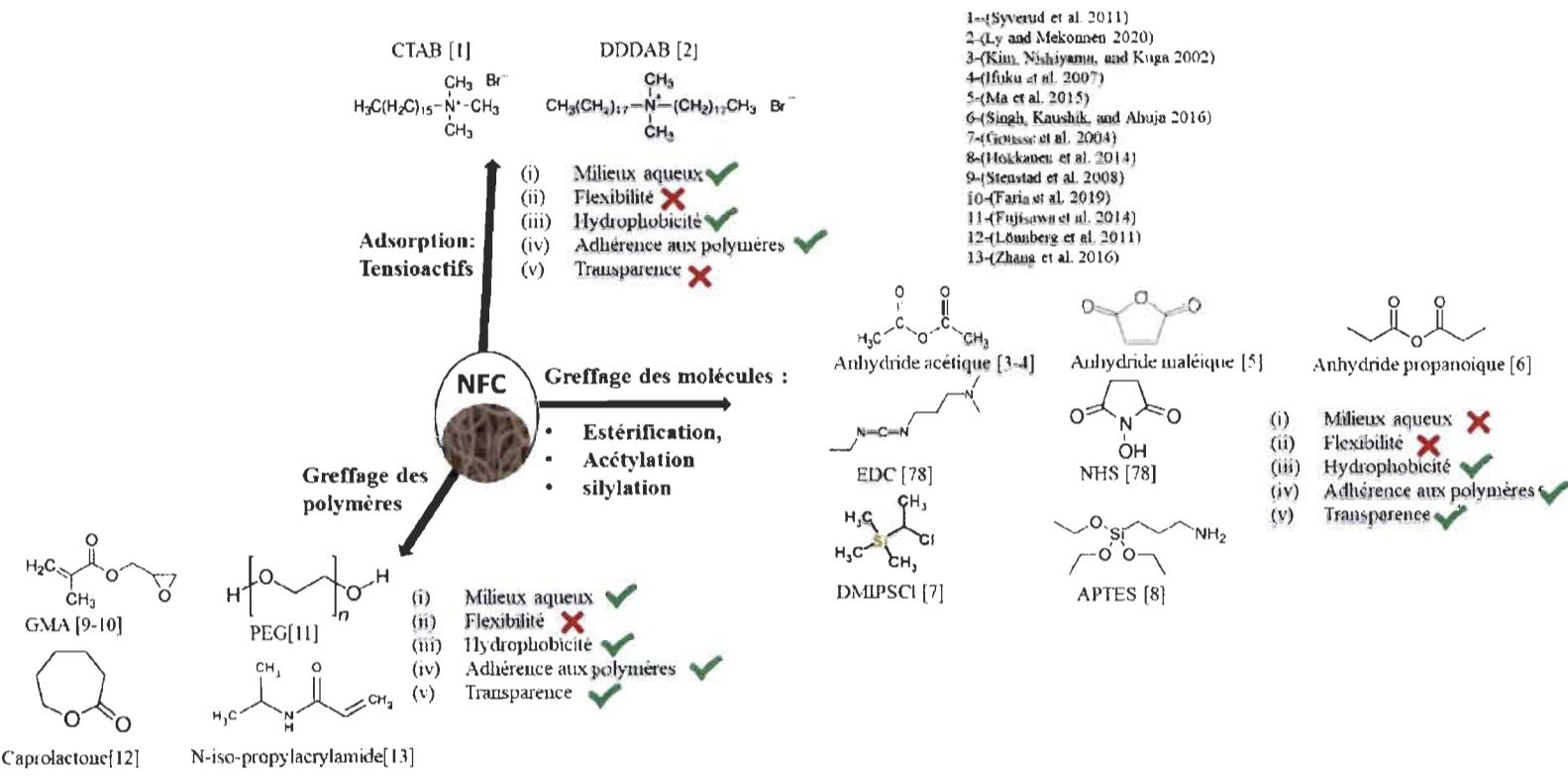
2.4 Modification de la surface des NFCs

Les NFCs possèdent des bonnes propriétés telles que la rigidité et la transparence, mais leur caractère hydrophile est souvent un problème pour un certain nombre d'applications. Une modification de la surface des NFCs est alors nécessaire. Généralement, la modification de surface des NFCs peut différer selon la méthode de prétraitement effectuée et l'application envisagée. Cette section décrit les modifications chimiques possibles des NFCs avec une orientation particulière vers les NFCs oxydées TEMPO. Dans notre projet, les principaux défis liés à la modification sont les suivants : (i) milieux aqueux ; (ii) augmenter la flexibilité, (iii) l'hydrophobicité et (iii) l'adhérence aux polymères en gardant (iv) une bonne transparence des films NFCs. Les voies de modification de la surface des NFCs sont variées (Figure 2.8). Elles peuvent être classées en trois catégories, modification par adsorption, par greffage moléculaire ou par greffage de polymère.

2.4.1 Modification de surface par adsorption

L'adsorption des molécules à une interface solide ou liquide est un outil intéressant pour la modification des surfaces de polymère (Bellmann 2008). L'hydrophobicité des films NFCs peut être augmentée en adsorbant des tensioactifs directement sur la surface du film (Syverud et al. 2011 ; Xhanari et al. 2011). Les tensioactifs sont des composés organiques contenant à la fois des groupes hydrophobes (appelés queues) et des groupes hydrophiles (appelés têtes). Syverud et al. (2011) ont étudié l'adsorption de tensioactif cationique CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium) sur les films NFC oxydée TEMPO. Une augmentation significative de l'angle de contact a été mesurée après l'adsorption de CTAB de l'ordre de 70° par rapport à 42° pour un film de NFC pur. Les films modifiés peuvent être rincés à l'eau sans réduction significative de l'hydrophobicité. Les NFCs modifiées en surface ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) (Figure 2.9). Cette méthode a pour objectif de vérifier la distribution des molécules CTAB sur la surface de NFC.

Figure 2.8 Principales modifications chimiques sur la structure de la cellulose



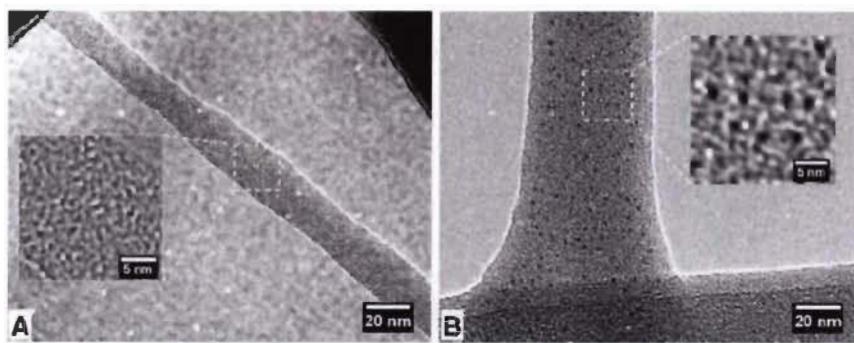


Figure 2.9 Une image HRTEM d'une (A) seule nanofibrille. (B) nanofibrille modifiée au CTAB (Syverud et al. 2011)

La modification par adsorption est une méthode simple qui permet d'augmenter facilement l'hydrophobilité des films NFCs. Cependant, elle a tendance à réduire leurs propriétés mécaniques ainsi que leur transparence. Aussi, il existe des risques de phénomènes de migrations de fractions adsorbées, car il ne s'agit pas d'un greffage chimique.

2.4.2 Modification par greffage moléculaire

Les NFCs peuvent être modifiées par greffage chimique des molécules sur les groupes OH de cellulose ou sur une fonctionnalité créée pendant un prétraitement chimique. Différentes réactions ont été effectuées y compris l'estérification, l'acétylation et la silylation. Ces processus sont bien connus pour augmenter le caractère hydrophobe des NFCs. Kim et al. (2002) ont modifié la cellulose bactérienne (CB) par acétylation en utilisant de l'acide acétique, du toluène et de l'anhydride acétique. Leur objectif était de modifier les propriétés physiques, tout en préservant la morphologie microfibrillaire. Le degré global de substitution a varié de 0,04 à 2,77 en modifiant la quantité d'anhydride acétique ajoutée. Le même protocole (Ifuku et al. 2007) a été utilisé pour améliorer la transparence de cellulose bactérienne. Dans ce travail une série de nanofibres CB acétylées du degré de substitution (DS) de 0 à 1,76 a été obtenue. Ils ont constaté une amélioration de la transmittance régulière de composite de résine acrylique renforcée avec 63% de nanofibres CB acétylé (Figure 2.10).

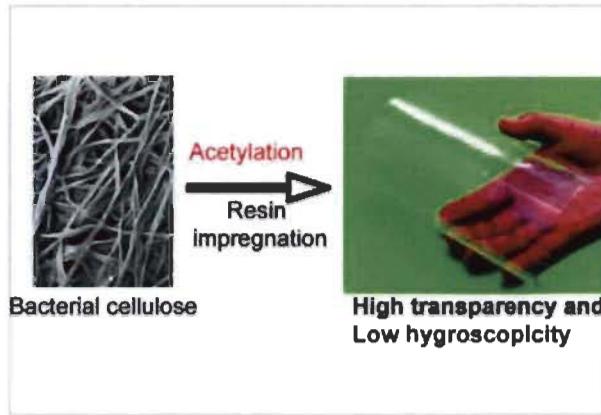


Figure 2.10 Propriétés optiques de composite de résine acrylique renforcée avec cellulose bactérienne (Ifuku et al. 2007)

Dans d'autres recherches (Khalil et al. 2001), l'acétylation a démontré un facteur d'amélioration de l'adhérence entre des fibres acétylées et diverses matrices polymères non polaires. Une autre méthode a été étudiée pour augmenter le caractère hydrophobe et l'adhérence aux polymères des NFCs est la silylation. Gousse et all. (2004) ont utilisé l'isopropyl diméthylchlorosilane (DMIPSCl) dans le toluène pour la silylation de surface de microfibrilles de cellulose. Dans des conditions de silylation douce, les NFCs conservaient leurs morphologies et pouvaient être dispersées partiellement dans les solvants organiques (Gousse et al. 2004 ; Andresen et al. 2006).

Bien que la modification par greffage des molécules puisse être efficace pour augmenter l'hydrophobicité des NFCs et leur dispersion dans les matrices polymères polaires, ces méthodes sont non environnementales puisqu'elles s'effectuent généralement dans des solvants organiques à des conditions presque anhydres. Cette solution n'est pas envisageable en fonction de l'objectif de ce mémoire.

2.4.3 Modification par greffage de polymères

Une autre méthode pour modifier les NFCs consiste à y greffer un polymère. Deux stratégies peuvent être utilisées pour greffer des polymères sur des surfaces à savoir « Greffage sur » ou « Greffage à partir de » (Figure 2.11).

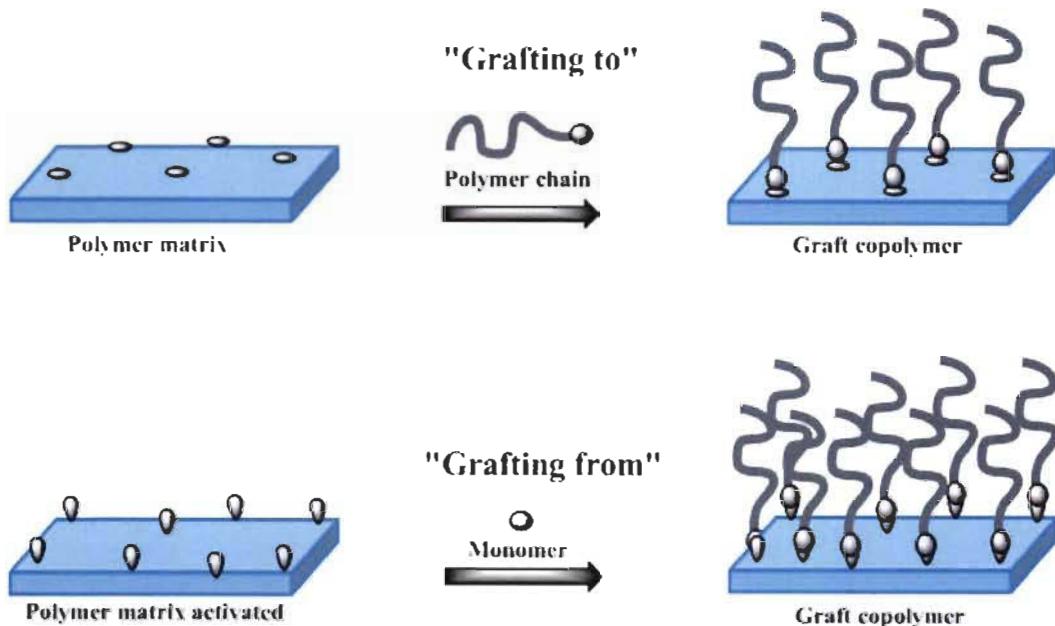


Figure 2.11 Représentations schématiques d'un greffage chimique de polymères par les approches «Grafting to» (Greffage sur) et «Grafting from» (Greffage à partir de) (Pino-Ramos et al. 2017)

La stratégie de « Greffage sur » consiste à mélanger les nanoparticules cellulosiques avec un polymère et un agent de couplage favorisant le greffage. Cette méthode a été utilisée par Mulyadi et al. (2016) pour greffer des copolymères blocs de styrène-anhydride maléique sur la surface des NFCs. Dans ce travail, le copolymère séquéncé de styrène maléaté a été greffé à la surface des NFCs par un échange de solvant dans du Tétrahydrofurane (THF). La présence du polymère greffé augmente la stabilité thermique et produit des NFCs hydrophobes avec un angle de contact de 130°. Fujisawa et al. (2014) ont modifié des nanofibrilles de cellulose oxydée TEMPO par greffage de polyéthylène glycol (PEG) dans du chloroforme afin de produire des films composites PEG-NFC/poly (L-lactide) (PLLA). Dans cette étude, ils ont démontré le potentiel des PEG-NFC en tant qu'agent de nucléation pour le PLLA. Les principaux avantages de la méthode « Greffage sur » sont la simplicité et la possibilité de contrôler les propriétés du matériau obtenu. Cependant, les densités de greffage ne sont pas élevées à cause de l'encombrement stérique induit par les chaînes polymères (Li et al. 2014).

Dans l'approche « greffage à partir de », les chaînes polymères sont synthétisées directement par polymérisation *in situ* à la surface du substrat. Au début, la polymérisation

est initiée par l'ajout des amorceurs générant de radicaux dits primaires. Une chaîne macromoléculaire se forme par additions successives d'unités monomériques. Cette technique permet d'atteindre de hautes densités de greffage indifféremment des polymères neutres ou chargés. Elle a été largement utilisée pour introduire des polymères à la surface des NFCs tel que polycaprolactone (Lönnberg et al. 2011), poly (N-iso-propylacrylamide) (Zhang et al. 2016), polypyrrole (Bideau et al. 2016) et polyacrylates (Littunen et al. 2011). Les acrylates et les méthacrylates sont les monomères les plus étudiés, car ils sont facilement polymérisés par des méthodes radicalaires en un milieu aqueux, offrant un moyen simple d'améliorer la compatibilité du NFC avec les polymères synthétiques. Stenstad et al. (2008) ont été dans les premiers à utiliser cette stratégie pour greffer des fonctionnalités époxy en surface des NFCs par une polymérisation radicalaire du méthacrylate de glycidyle (GMA) en présence de cérium (IV) comme initiateur (Figure 2.12). La surface des NFC a été fonctionnalisée avec de l'époxy ce qui leur a conféré des propriétés hydrophobes. Aussi, ces groupes époxy réactifs pourraient servir de point de départ pour une fonctionnalisation supplémentaire.

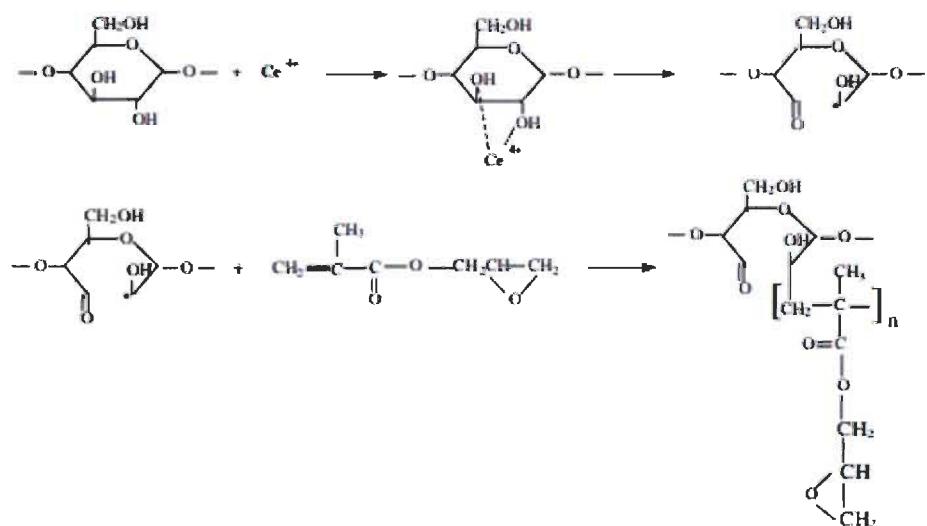


Figure 2.12 Oxydation des groupes 1,2-glycol suivie d'un greffage de méthacrylate de glycidyle (Stenstad et al. 2008)

Le même monomère GMA a été utilisé par Faria et al. (2019) pour synthétiser des nanocomposites de poly (méthacrylate de glycidyle) / cellulose bactérienne via une polymérisation radicalaire *in situ*. Les nanocomposites obtenus présentent une bonne stabilité thermique et des propriétés viscoélastiques, ainsi que de faibles valeurs d'absorption d'eau, en raison de la matrice poly (méthacrylate de glycidyle) (PGMA) hydrophobe et amorphe. Dans la même recherche, un traitement post-polymérisation en ouvrant le cycle époxy des nanocomposites préformés PGMA / BC a été fait pour obtenir des matériaux aux propriétés distinctes, à savoir une hydrophobicité moindre et amélioration de la capacité d'absorption d'eau. Très récemment, Tong et al. (2020) ont suivi le même principe en greffant des groupes époxy de l'éther glycidyle d'allyle à la surface des NFCs oxydée TEMPO. Le persulfate d'ammonium (APS) a été utilisé comme initiateur de la polymérisation radicalaire de l'allylcellulose. Ils ont synthétisé des films cellulosiques transparents (90 % de transmission à la lumière) avec un faible caractère hydrophile (79°) et une résistance à la traction de l'ordre de 3,5 MPa. Des dispositifs électroluminescents flexibles ont été construits avec succès en utilisant ce film de cellulose comme substrat vert.

Par rapport à toutes les méthodes décrites ci-dessus, la modification chimique des NFCs par GMA en utilisant l'approche « greffage à partir de », présente un moyen simple, efficace et vert pour augmenter l'hydrophobicité ainsi que la compatibilité avec les matrices polymères non polaires, sans affecter la transparence des films NFCs.

2.5 Composites à renforts nanocellulosiques : Bionanocomposites

2.5.1 Introduction

Les bionanocomposites sont en général des matériaux composés au minimum de deux phases distinctes dans lesquels l'une des phases est un polymère naturel ayant au moins une dimension dans la gamme nanométrique. L'utilisation des nanofibrilles de cellulose dans les nanocomposites est un domaine de recherche qui a suscité un intérêt croissant ces dernières années en raison de ses propriétés mécaniques, rhéologiques et filmogènes. Ces capacités de renforcement sont exploitées dans diverses applications de grandes valeurs telles que les applications électroniques et capteurs (Nogi and Yano 2008), les applications médicales (Liu et al. 2013) et les applications d'emballage alimentaire (Plackett et al. 2006).

Généralement les propriétés finales du nanocomposite dépendent de la matrice polymère, le renfort et de l'interaction renfort-matrice donc de la méthode de leur préparation.

2.5.2 Procédés d'élaboration

Les matériaux composites traditionnels sont préparés par différentes techniques de mélange par fusion telles que l'extrusion ou le moulage par injection. Elles sont « vertes » (sans solvant) et viables sur le plan industriel et économique. Cependant, ces techniques conventionnelles de traitement sont rarement utilisées pour la préparation de nanocomposites de polymère renforcés par nanoparticules de cellulose. Ceci est attribué au caractère hydrophile et à la température de transition vitreuse (T_g) élevée des nanocelluloses (Tedeschi et al. 2018).

Néanmoins des recherches ont utilisé l'extrusion pour préparer des composites à base de cellulose en ajoutant des plastifiants (Phuong et al. 2014). Ces substances, les plastifiants, permettent la fusion des polymères sans dégradation thermique. Les plastifiants courants sont les phtalates (phtalates de diméthyle et diéthyle), les téréphtalates (téraphthalate de dioctyle) et les aliphatiques (diacétine, triacétine, glycérol) (Tedeschi et al. 2018 ; Schilling et al. 2010 ; Liu, Adhikari, et al. 2013) (Figure 2.13). Ces substances de faible poids moléculaire augmentent aussi la flexibilité des films composites et la dispersion au sein de la matrice polymère (Liu, Adhikari, et al. 2013).

Le mélange à l'état fondu est une méthode très limitée, car elle exige l'utilisation de procédures complexes visant à éliminer l'eau contenue dans les suspensions de NFC. De plus, la température associée aux forts taux de cisaillement entraîne une dégradation rapide et prématuée de la cellulose.

D'autres techniques ont été développées dans la littérature pour renforcer la nanofibrille de cellulose pure et modifiée dans les matrices polymères telles que (i) la méthode coulée au solvant « Solvent casting » et (ii) la méthode assemblage couche par couche « LBL (Layer by Layer) assembly ».

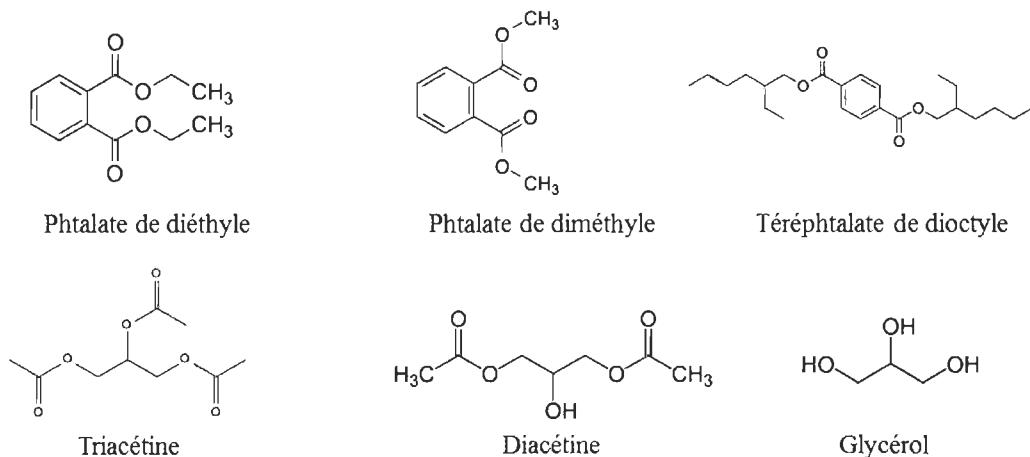


Figure 2.13 Structures chimiques des différents plastifiants

Le procédé de coulée ou moulage au solvant appelé « Solvent casting » en anglais consiste généralement à couler une solution filmogène sur un support puis à évaporer le solvant. Après séchage, un film se forme et peut être enlevé du support. Pour un biocomposite, la solution filmogène est préparée en dissolvant le biopolymère et la matrice dans un solvant approprié tel que l'eau, l'alcool ou un solvant organique. La formation efficace d'un film cohésif nécessite un contrôle de la température et de la vitesse de séchage, la teneur en humidité, le type de solvant et parfois le pH de la solution (Rhim and Ng 2007 ; Zhou et al. 2011). Cette méthode a été couramment utilisée pour la préparation de film de biopolymère seul tel que film de NFC/MFC (Siró and Plackett 2010) et des films nanocomposites (Rhim and Ng 2007 ; Zhou et al. 2011 ; Iwatake, Nogi, and Yano 2008 ; Dufresne 2013). On prend à titre d'exemple les nanocomposites d'acide polylactique (PLA) renforcés par des microfibrilles de cellulose. Ils ont été synthétisés en mélangeant les microfibrilles de cellulose avec du PLA dans un solvant organique (acétone) (Iwatake, Nogi, and Yano 2008). Puis le mélange a été malaxé après l'élimination du solvant. Dans ce travail, la procédure de production de bionanocomposite a été évaluée pour atteindre une dispersion uniforme de MFC dans un composé PLA. Le renforcement par MFC en utilisant la méthode de coulée au solvant a augmenté le module de Young et la résistance à la traction du PLA de 40 et 25%, respectivement, sans réduction de la déformation élastique pour une teneur en fibres de 10% en poids. Par contre, les composites MFC / PLA fabriqués par la méthode de mélange direct, sans solvant, n'ont montré aucune amélioration du module de Young (Figure 2.14).

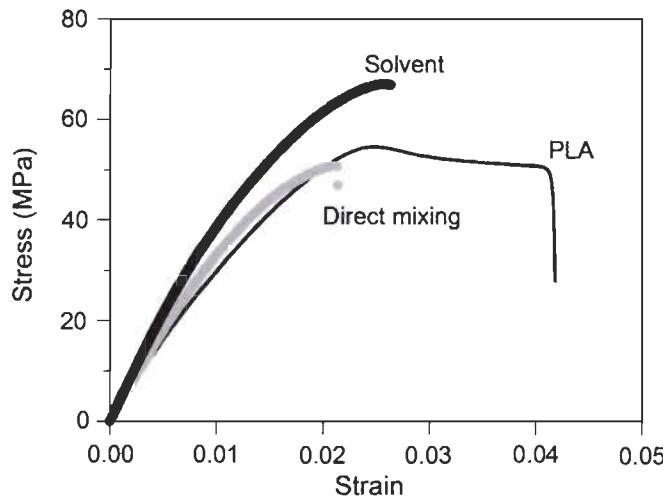


Figure 2.14 Courbes contrainte-déformation typiques comparant la méthode au solvant, la méthode de mélange direct et le PLA pur (Iwatake, Nogi, and Yano 2008)

Cette méthode est appliquée dans le cas où la matrice et le renfort peuvent se dissoudre dans le même solvant. Sinon, une procédure d'échange de solvant peut être appliquée pour mettre en suspension les nanoparticules cellulaires dans le milieu liquide approprié pour une modification chimique supplémentaire, ou pour un mélange avec la solution de polymère. Cependant cette étape peut provoquer dans certains cas un phénomène d'agrégation (Dufresne 2013).

La technique d'assemblage couche par couche nommée «layer-by-layer (LbL) assembly» en anglais est une méthode de dépôt en solution bien contrôlée, applicable dans le développement de couches minces fonctionnelles et de membranes (Richardson, Björnalm, and Caruso 2015 ; Gittleson et al. 2015). Elle offre un procédé facile et peu coûteux pour la formation des composites multicouches et permet à une variété de matériaux d'être assemblés (Zhou et al. 2011 ; Dufresne 2010). La méthode d'assemblage LbL peut être considérée comme une technique de nanofabrication polyvalente. Elle utilise l'interaction électrostatique entre deux espèces pour générer des films minces multicouches d'épaisseur généralement de l'ordre du nanomètre. Le processus de dépôt peut alors être répété jusqu'à ce qu'un film d'épaisseur souhaitée ait été assemblé. À ce jour, les techniques LbL ont été utilisées pour générer des composants dans divers domaines tels que la catalyse, l'optique, l'énergie, les membranes et la biomédecine (Richardson, Björnalm, and Caruso 2015 ; Gittleson et al. 2015). Richardson et al. (2015) ont mis en évidence les

cinq voies possibles d'assemblage couche par couche telle que l'assemblage immersif rotatif, par pulvérisation, par électromagnétisme et par dépôt fluidique (Figure 2.15). Ils ont montré que les propriétés et les performances des films résultants dépendent des choix de matériaux de substrat et de couche, ainsi que de la technologie d'assemblage.

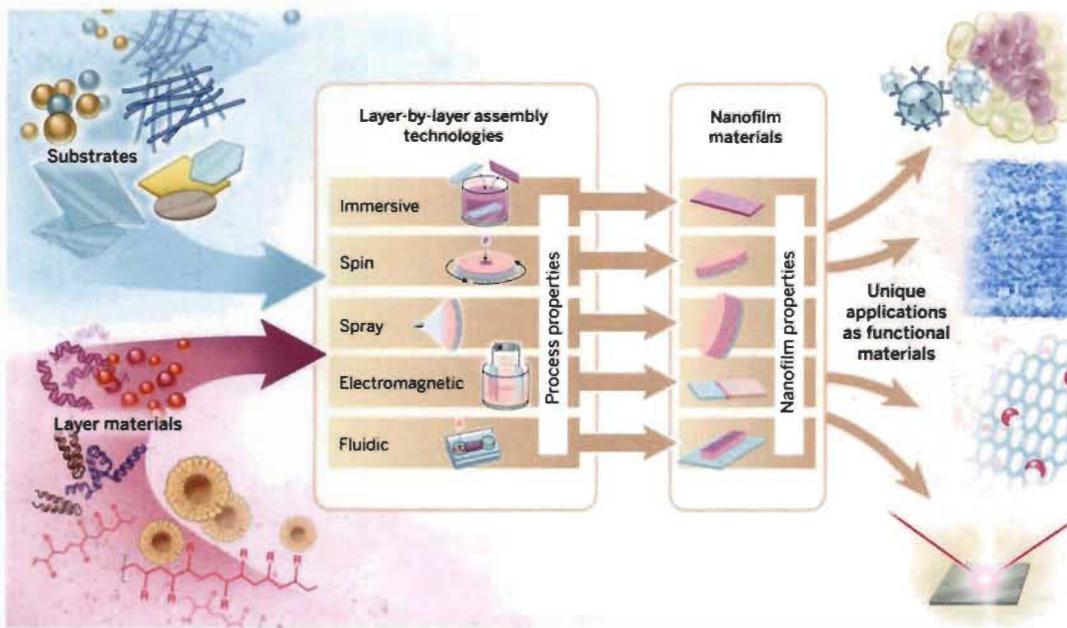


Figure 2.15 Techniques d'assemblage de nanofilms pour la préparation de matériaux fonctionnels (Richardson, Björnholm, and Caruso 2015)

Cette méthode d'assemblage couche par couche a été couramment utilisée pour la formation de multicouches de polyélectrolytes. Par exemple, Wågberg et al. (2008) ont préparé avec succès des multicouches de polyélectrolytes en combinant différents types de polyélectrolytes et de MFC carboxylées. Les films multicouches ont été formés par dépôt couche par couche par simple trempage ou par pulvérisation. Dans une autre étude de Maury et al. (2016), un biocomposite de polyvinyle butyral (PVB) et de nanocellulose oxydé TEMPO (TOCN) a été synthétisé avec succès en utilisant la méthode par simple couchage. Premièrement, une solution de TOCN a été versée dans une coupelle en aluminium et séchée dans un four à air forcé pendant 48 heures. Après une solution de PVB dispersé dans l'éthanol a été versé dans la coupelle contenant le film TOCN sec. Finalement, le composite a été séché dans une étuve à 60°C pendant 24 heures. Le composite TOCN/PVB synthétisé par cette méthode présente une rigidité trois fois plus élevée par rapport au polymère PVB seul avec une diminution de l'élasticité de l'ordre de

la moitié. Podsiadlo et al. (2005) ont rapporté la préparation de composites multicouches de nanocristaux de cellulose avec du poly (chlorure de diallyldiméthylammonium) en utilisant la technique d'assemblage couche par couche (LBL). L'assemblage LBL a été caractérisé par spectroscopie UV-Vis et l'ellipsométrie. Les films multicouches obtenus présentent une uniformité élevée et une surface cristalline de cellulose dense.

2.6 Verre

2.6.1 Définition et composition

Depuis environ 2000 ans, les verres en silicate à base de sable SiO₂ sont couramment utilisés dans les domaines de construction, de transport et de l'énergie. Par exemple, dans l'industrie automobile, le verre présente 2.6 % du poids total des véhicules légers nord-américains (Swift, Moore, and Sanchez 2015). Selon la composition de verre, on retrouve deux types, le verre sodocalcique et le verre borosilicaté. Le verre le plus utilisé étant le verre sodocalcique. Les propriétés pertinentes de ce type de verre sont résumées dans le tableau 2.2 ci-dessous.

Tableau 2.2 Propriétés des matériaux du verre sodocalcique (Bouaouadja et al. 2011)

Dureté	5,37 GPa
Module de Young	72 GPa

Le verre est un matériau fragile amorphe qui offre peu de résistance en cas de choc et se brise en fragments très pointus qui peuvent provoquer des graves blessures. Alors une adaptation supplémentaire du verre est souvent nécessaire afin de produire des verres de sécurité ayant des propriétés différentes.

2.6.2 Types de verre de sécurité

Généralement il existe deux types de verre de sécurité : le verre trempé et le verre feuilleté (Figure 2.16).

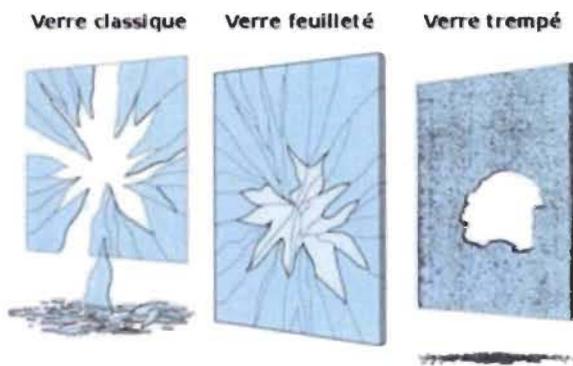


Figure 2.16 Présentation de verre classique, verre feuilleté et verre trempé (Vitrerie glass 2020)

2.6.2.1 Verre trempé

Le verre trempé est un verre qui a été soumis à un traitement thermique ou chimique en vue d'améliorer ses propriétés mécaniques (Pariafsai 2016). La trempe thermique consiste à faire passer du verre dans un four à une température proche de celle de sa transition vitreuse (de 570°C à 700°C en fonction de sa composition) suivi d'un refroidissement brutal et rapide. Le but de ce procédé est d'introduire une contrainte de compression homogène en surface. Cette trempe confère au verre des propriétés mécaniques supérieures, en termes de résistance aux chocs (Molnár, Molnár, and Bojtár 2012). La trempe chimique permet d'obtenir des effets similaires avec un procédé différent. Il s'agit de placer le verre dans un bain de sels de potassium à 400°C. A cette température, les ions sodium de la surface du verre sont remplacés par les ions potassium qui sont plus gros créant des tensions en compression en surface du verre. Ce procédé améliore les propriétés mécaniques des verres, mais il est plus coûteux qu'un traitement thermique (Molnár et al. 2016 ; Akiba et al. 2013).

2.6.2.2 Verre feuilleté

Le verre feuilleté a été inventé accidentellement par le chimiste français, Edouard Bénédictus en 1903. Il fit tomber un jour un bêcher contenant une solution filmogène de nitrocellulose. Il a constaté qu'au lieu de se briser en pièces, les éclats de verre sont restés collés sur le film plastique conférant ainsi de nouvelles propriétés de résistance au verre. À la fin des années 1930, ce produit a été industrialisé. Le verre feuilleté est obtenu en liant deux ou plusieurs couches de verre à l'aide d'une couche intermédiaire polymère. Les

panneaux de verre étant liés à l'intercalaire dans un processus de fabrication à travers un autoclave (Carrot et al. 2016). Les étapes de fabrication sont présentées dans la figure 2.17. Premièrement, les verres sont lavés pour éliminer toute trace de contamination et séchés soigneusement. Après, les plaques de verre sont préchauffées avant d'être assemblées avec le film dans une chambre fermée (éventuellement surpressurisée) pour éviter la poussière à une humidité relative de 30% et une température entre 18 à 20 °C. On obtient un verre préassemblé. Le dégazage est l'opération suivante qui est essentielle pour éliminer l'air emprisonné entre le polymère et le verre pour obtenir la clarté appropriée. Finalement, les plaques de verre et le film sont assemblés de manière durable sous l'effet de la température et de la pression dans l'autoclave pour obtenir le verre feuilleté.

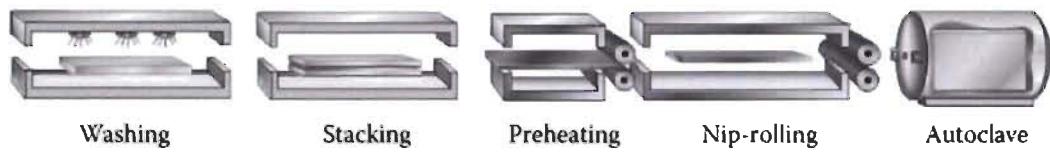


Figure 2.17 Procédé de fabrication de verre feuilleté (Carrot et al. 2016)

En comparaison du verre trempé, le verre feuilleté est plus intéressant en termes de sécurité avant et après rupture ainsi que pour son isolation acoustique (Lu 2002). Pour les grandes déformations, l'intercalaire joue un rôle dominant, car le verre ne peut généralement pas les supporter. Comme exprimé précédemment, en cas de bris de verre, les éclats brisés restent généralement attachés à l'intercalaire.

En raison de ses propriétés intéressantes, le verre feuilleté a été largement utilisé pour des diverses applications. Par exemple depuis les années trente, l'industrie automobile utilise le verre feuilleté afin de réduire le risque et la gravité des blessures causées par le bris de verre émanant du pare-brise, diminuant ainsi les dommages aux utilisateurs du véhicule et aux piétons en cas d'impact. Les améliorations de performances et de sécurité apportées par ce type de verre ont permis son utilisation non seulement dans les fenêtres et les portes, mais également dans une grande variété de solutions constructives, telles que les poutres, les sols et les escaliers. Il est également possible de l'utiliser comme verre pare-balle dans

un cas de superposition de plusieurs feuilles de verre, en alternance avec des couches intermédiaires polymères (Shim et al. 2015 ; Gao et al. 2019 ; Martín et al. 2020).

Les matériaux intercalaires utilisés pour le verre feuilleté sont généralement les polymères amorphes, du fait de leurs transparencies et de leur capacité à coller sur les verres. Les plus couramment utilisés sont le polyvinyle butyral (PVB), l'éthylène-acétate de vinyle (EVA), le polyuréthane thermoplastique (TPU), les polycarbonates (PC), le poly (téraphthalate d'éthylène) et les ionomères (par exemple SentryGlas). La raison de l'utilisation de tel intercalaire est d'améliorer certaines propriétés telles que la résistance et l'absorption d'énergie, en fonction des exigences et des applications spécifiques. Parmi les matériaux présentés ci-dessus, le PVB et, dans une moindre mesure, SentryGlas et EVA sont les plus étudiés dans la littérature et offrent les meilleures propriétés optiques et mécaniques du verre feuilleté (Martín et al. 2020). Serafinavičius et al. (2013) ont comparé les propriétés des intercalaires PVB, SentryGlas (SG) et EVA sous test de flexion en quatre points à trois températures différentes (20, 30 et 40°C) (Figure 2.18). Les résultats obtenus montrent que les échantillons avec PVB présentent la déformation la plus élevée mais aussi des propriétés de rigidité plus faibles que SentryGlas. Cependant, ce dernier est toujours plus cher que le PVB conventionnel.

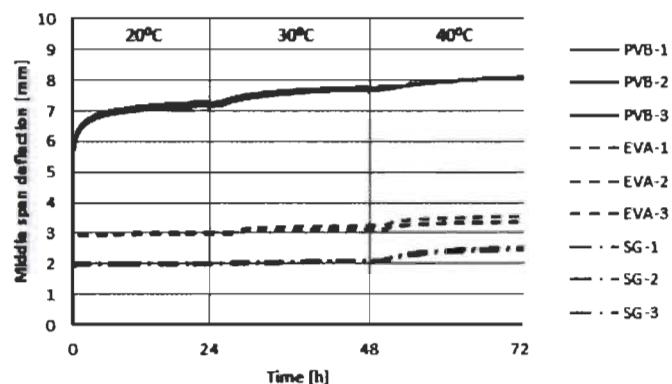


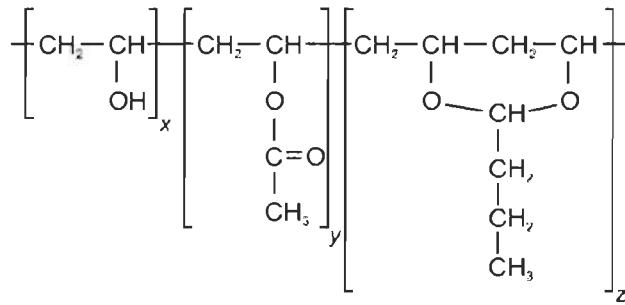
Figure 2.18 Résultats des mesures de test de flexion en quatre points avec trois matériaux intercalaires différents (PVB, SentryGlas (SG) et EVA) à trois températures différentes (Serafinavičius et al. 2013)

De nos jours, le polyvinylbutyral (PVB) présente une utilisation répandue dans tous les domaines d'application du verre feuilleté.

2.6.3 Polyvinylbutyral (PVB)

Le polyvinylbutyral (PVB) est un polymère thermoplastique très connu pour son utilisation comme intercalaire dans le verre feuilleté, en particulier dans les pare-brise et les façades de voitures. La fabrication du polyvinylbutyral commence par la polymérisation de l'acétate de vinyle, qui est partiellement hydrolysé en alcool polyvinyle. Dans une étape finale, une réaction de condensation entre les groupes hydroxyle du polymère et le butyraldéhyde (butanal) a lieu en formant un acétal en présence d'un catalyseur acide. Le terpolymère résultant est composé de trois monomères avec des taux différents tout dépend des conditions de synthèse (Figure 2.19) (Grethe et al. 2018).

La présence de ces trois polymères dans la structure de PVB lui offre d'excellentes propriétés optiques et mécaniques aussi une bonne adhérence au verre. Néanmoins, il est important de souligner que les conditions climatiques peuvent dégrader le PVB : l'humidité ambiante peut provoquer une perte d'adhérence avec le verre et le rayonnement ultraviolet peut diminuer ses propriétés mécaniques (Andreozzi 2015). Outre l'utilisation dans les verres feuilletés, le PVB peut être utilisé comme une matrice polymère dans des autres applications telles que les revêtements fonctionnels et les adhésifs. Par exemple des mélanges de PVB et de polyaniline servent de revêtement de protection pour l'acier doux contre la corrosion (Mahmoudian, Alias, and Basirun 2012). Aussi, des revêtements hybrides organiques/inorganiques de SiO₂ et de PVB préparés par la méthode sol-gel inhibent la corrosion de l'acier zingué (Ono et al. 2004). Huang et al. (2018) ont fabriqué un composite PVB / Graphène (GN) par mélange en solution d'éthanol. Les nanoplaques de graphène (GN) ont été ajoutées pour modifier la conductivité thermique du PVB. Le composite préparé présente une bonne stabilité thermique, une conductivité thermique élevée et une excellente isolation.



X : 18-22 % de polyvinyl alcool

Y : 1-2 % de polyvinyl acétate

Z : 76-80 % de polyvinyl butyral

Figure 2.19 Structure de la chaîne PVB

2.7 Conclusion

La nanocellulose oxydée TEMPO suscite un intérêt considérable en raison de ses propriétés fascinantes telles que sa surface spécifique élevée, ses propriétés mécaniques et sa transparence. Néanmoins, son incompatibilité native avec les matrices polymériques hydrophobes, du fait de leur caractère hydrophile, limite son utilisation. Une des solutions envisagées pour surmonter ce problème est une modification par polymérisation *in situ* du monomère GMA. Cette méthode tend à augmenter le caractère hydrophobe des films sans détruire leur transparence, et ce, dans un milieu purement aqueux. Selon la littérature, l'ajout de plastifiant permet d'augmenter la flexibilité des films et la dispersion dans les matrices polymères non polaires. Pour la fabrication de composites de l'intercalaire, la méthode d'assemblage couche par couche (LbL) apparaît comme une méthode appropriée pour notre cas. Finalement, les composites synthétisés seront utilisés comme intercalaires dans les vitrages feuilletés.

Chapitre 3 - Matériaux et méthode

Les méthodes de traitements et d'analyses utilisées pour l'élaboration de nos résultats sont détaillées dans les deux articles s'y rapportant. Toutefois, dans cette section, une explication plus détaillée de la méthode de préparation des nanofibrilles de cellulose est donnée (Figure 3.1).

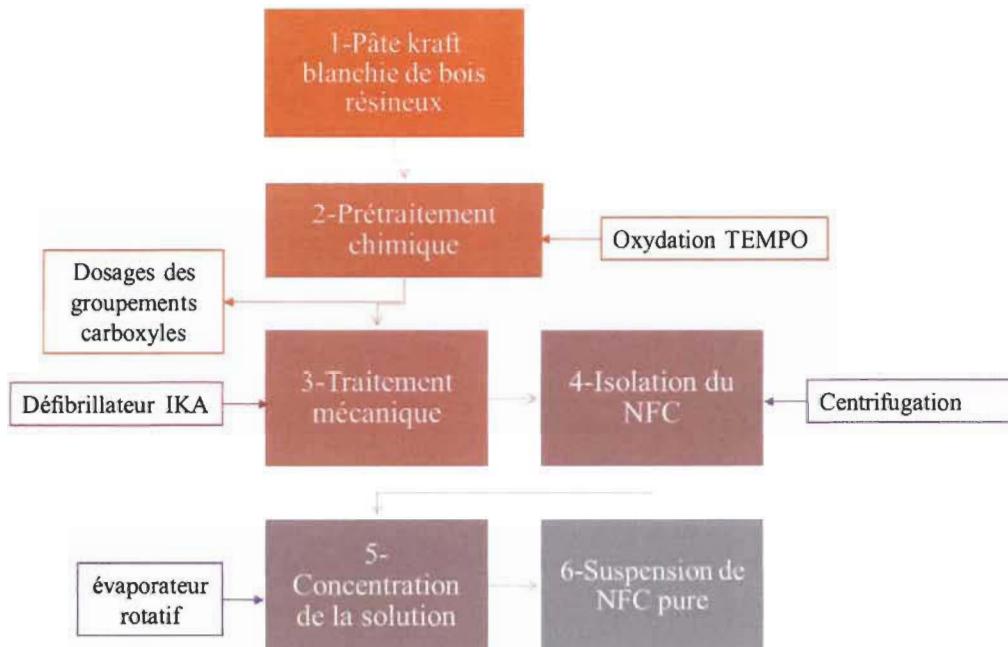


Figure 3.1 Schéma du procédé de fabrication du NFC pure

3.1 Prétraitement chimique : Oxydation de la pâte Kraft au 4-acétamido-TEMPO

Comme décrite précédemment, le prétraitement chimique par le système NaOCl-NaBr-TEMPO est la première étape pour la fabrication du gel de cellulose TOCN. La matière première utilisée au long de notre étude est la pâte kraft blanchie de feuillus. Il s'agit d'un mélange de plusieurs espèces d'arbres : 65 % d'érable, 25 % de bouleau et 10 % de peuplier (Figure 3.2) provenant d'une entreprise de l'est du Canada. Le choix de la matière première est très important car cette dernière influence le rendement en fibres de celluloses obtenus. En effet, l'essence d'arbres feuillus permet d'obtenir un meilleur rendement en pâte qu'avec les résineux puisqu'elle contient plus de cellulose de l'ordre de 45% avec moins de lignine et d'hémicellulose. En plus, les résineux contiennent des matières extractibles telles que les sucres réducteurs qui empêchent l'oxydation TEMPO réduisant ainsi le

rendement en nanocellulose. L'utilisation de procédé kraft facilite en outre l'élimination des matières autres que la cellulose ce qui permet d'obtenir des rendements très élevés en pâte.

Le principe de l'oxydation au 4-acétamido-TEMPO consiste à convertir les groupements hydroxyles primaires de la cellulose ($-OH$) en groupements carboxylates ($-COOH$) afin de faciliter la séparation des microfibrilles de cellulose en créant un phénomène de répulsion de charge. Le protocole est comme suit :

- Un échantillon de 3 Kg sec de pâte Kraft de résineux blanchie est dissous dans 100 litres d'eau déminéralisée pendant 10 minutes puis placé dans un réacteur cylindrique.
- Après, 288g d'accétamido-TEMPO, 137.92 g de NaOCl et 957g de NaBr sont ajoutés à la suspension de cellulose avec agitation.
- Une pompe doseuse est utilisée pour introduire le réactif NaOCl pendant les 30 premières minutes.
- Un système des solutions tampons d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique 0,1 M est également utilisé pour maintenir le pH à 10,25 le long de la réaction d'oxydation (90 minutes).
- Finalement, 1 litre d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 3% de concentration est versé dans le réacteur pour stopper la réaction et neutraliser l'excès de NaOCl.
- La pâte oxydée est ensuite filtrée et rincée abondamment par l'eau. Puis elle est conservée dans une chambre froide à 4 °C.

- Les groupes acides carboxyliques générés lors de l'oxydation sont déterminés par un titrage conductimétrique selon la méthode décrite dans la section suivante.

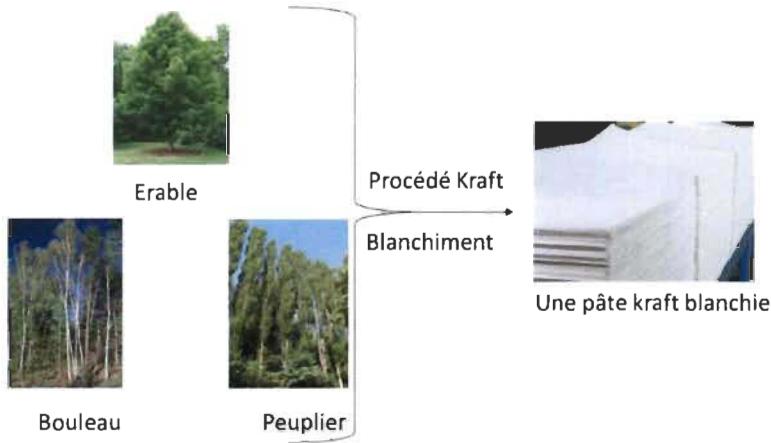


Figure 3.2 Matière première

3.2 Dosages des groupements carboxyles

La détermination des groupements carboxylates est effectuée par un titrage conductimétrique en utilisant une unité de dosage titrateur 765 Dosimat™ de Metrohm™ couplée à un conductimètre de Thermo Orion™ modèle 150™ (Figure 3.3). Le traitement des données de titrage est effectué par un logiciel de programmation maison. Au début de la procédure, la pâte oxydée est protonée deux fois dans 250 ml d'acide chlorhydrique 0.1 M pendant 45 minutes. Après filtration et lavage avec 500 ml d'eau déminéralisée, la pâte oxydée est mise en suspension dans une solution de chlorure de sodium 10^{-3} M. Finalement, le titrage est réalisé par une solution d'hydroxyde de sodium 0.1 M, après avoir ajouté 10 ml d'acide chlorhydrique 0.1 M à la suspension de cellulose oxydée. La teneur en groupes carboxyliques de la pâte est déterminée selon la courbe de titrage en se basant sur les points d'équivalence VE1 et VE2 (Figure 3.3).

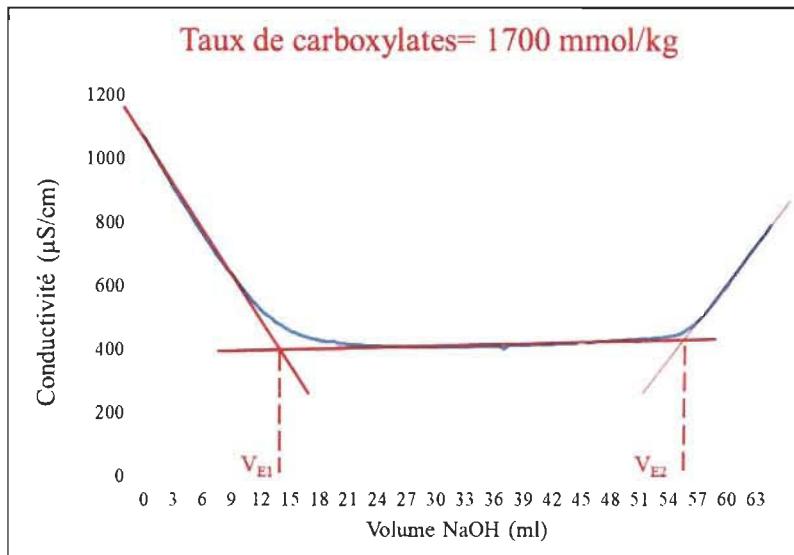


Figure 3.3 Dosage conductimétrique des groupements carboxylates

La courbe obtenue est composée de trois zones ; la première zone ($V(\text{NaOH})$ de 0 à V_{E1}) correspond à la neutralisation de l'acide chlorhydrique en excès, la deuxième zone ($V(\text{NaOH})$ de V_{E1} à V_{E2}) correspond aux dosages des groupes carboxylates COO^- présents à la surface des fibres de cellulose et finalement une troisième zone qui correspond à un excès de NaOH (le titrant). Le taux de carboxylate est déterminé selon l'équation 3.1 ci-dessous :

$$\text{Équation 3.1. } X = ([\text{NaOH}] \times (V_{E2} - V_{E1})) / m \text{ (pâte)}$$

Où :

X = taux de carboxylate (mmol/kg)

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

V_{E1} = volume d'équivalence déterminé en premier point d'intersection (L)

V_{E2} = volume d'équivalence déterminé en deuxième point d'intersection (L)

m (pâte) = masse de pâte dosée sèche (kg).

Le taux de carboxylates obtenu lors de notre étude est de 1700 mmol/kg. Le taux obtenu est très satisfaisant en étant tout près de la capacité maximale des NFC et permet de fabriquer un film hautement transparent. En effet, Myja et al (2018) ont montré que l'oxydation doit être effectuée à haute teneur en carboxyle pour avoir des films de nanomatériaux avec une bonne transmission de lumière.

3.3 Traitement mécanique de gel de cellulose oxydé au TEMPO

Après avoir oxydé les fibres de cellulose, un traitement mécanique de la pâte oxydée est nécessaire pour obtenir des fibrilles à l'échelle nanométrique. Il faut tout d'abord calculer la teneur d'eau dans la pâte oxydée qu'on appelle, la siccité. Cette propriété permet de déterminer la quantité exacte de pâte sèche à prendre pour le traitement mécanique. Pour ce faire, une masse connue de la pâte humide notée (m_h) est placée dans une étuve à 105 °C pendant 24 h à fin d'enlever toute trace d'eau. La masse sèche récupérée notée (m_{sec}) est pesée de nouveau pour déterminer la siccité selon l'équation 3.2 :

$$\text{Équation 3.2 Siccité} = 100 - ((m_{sec}/m_h) \times 100)$$

Après cela, une masse sèche de 50 g de fibres de cellulose est diluée à une concentration de 2.5 % en ajoutant de l'eau déminéralisée, puis soumise au processus de défibrillation mécanique en utilisant un homogénéisateur MK 2000/4™ de la compagnie IKA Works™ (USA). Le disperseur est équipé d'un outil de dispersion interchangeable qui génère des forces de cisaillement pour le processus de désintégration. Le système est équipé aussi d'un réservoir pour y mettre la pâte, une pompe fixée à 30 rpm, un agitateur et un tube réfrigérant pour limiter l'augmentation de température (Figure 3.4).



Figure 3.4 Système de traitement mécanique des fibres de cellulose oxydées TEMPO en utilisant un homogénéisateur IKA

Comme un seul passage de la pâte à travers le défibrillateur ne permet pas d'obtenir une quantité suffisante de nanofibrille de cellulose, un autre passage de 1 heure est nécessaire après avoir dilué la suspension de gel de 50%, soit la moitié de sa consistance originale, avec de l'eau déminéralisée.

3.4 Isolation des nanofibrilles de cellulose (NFC)

Le gel de cellulose récupéré après le traitement mécanique est composé d'une partie nano et micro cellulose. Une étape de purification est nécessaire afin d'obtenir seulement les nanofibrilles de cellulose. La centrifugation est un procédé de séparation largement utilisé pour séparer des composés d'un seul mélange en fonction de leur différence de densité en les soumettant à une force centrifuge. L'échantillon nano/micro fibrille de cellulose a été d'abord dilué à 50% puis centrifugé à 13000 tr/min (12000 g) pendant 15 minutes. Après centrifugation, le culot au fond des tubes a été jeté et seul le surnageant a été collecté (Figure 3.5).

La suspension de nanofibrille de cellulose récupérée est alors très diluée, donc une autre étape de concentration est nécessaire. Pour se faire, on a utilisé un évaporateur rotatif de marque Heidolph™ (Figure 3.6). Le principe est basé sur la distillation sous vide de la suspension aqueuse des NFCs, qui permet d'éliminer rapidement une grande quantité de l'eau dans le but de concentrer partiellement la solution. Une quantité de 500 ml de solution

est mise en rotation dans un ballon chauffé à 90°C sous vide. Environ 50% de la solution ont été récupéré (250 ml). Cette étape a été répétée jusqu'à l'obtention de la quantité de solution voulue.

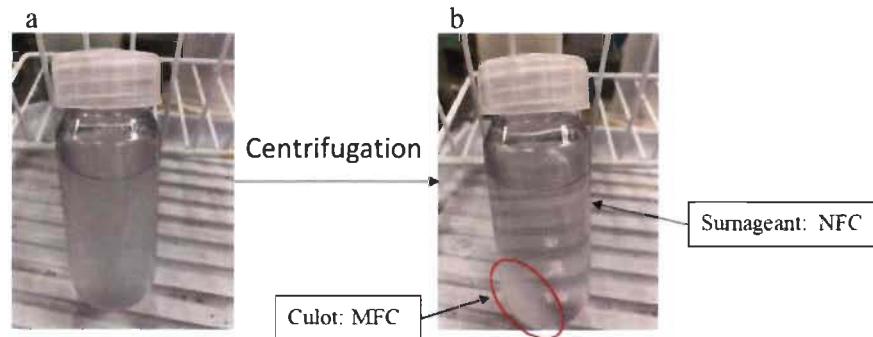


Figure 3.5 Dispersion de gel de cellulose avant (a) et après (b) la centrifugation



Figure 3.6 Évaporateur rotatif de marque Heidolph

La teneur en NFC (% NFC) de l'échantillon résultant est mesurée. On prend un volume de 100 ml de solution dans une étuve à 105°C pendant 24h. La masse sèche (m) obtenue a été pesée. Cette valeur (m) représente la quantité de masse sèche de NFC dans 100 ml de solution (% NFC).

Chapitre 4 - Article scientifique I

4.1 Avant-Propos

L'article scientifique I, présenté dans ce chapitre a pour titre « Design and synthesis of transparent and flexible nanofibrillated cellulose films to replace petroleum-based polymers ». L'article présente la méthode proposée pour la modification chimique des nanofibrilles de cellulose. Un plan d'expérience a été utilisée à fin d'optimiser les conditions de modification pour synthétiser des films NFC moins hydrophiles, transparents et flexibles. Les films de NFC modifiée seront ensuite intégrés dans la préparation d'un biocomposite NFC-polyvinyl butyral (PVB). Ce travail est actuellement publié dans le journal scientifique *Carbohydrate Polymers*.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont présentés ci-dessous dans l'ordre :

Mariem Lassoued, B.Ing

Étudiante à la maîtrise en science et génies des matériaux lignocellulosiques.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,
G9A 5H7

Courriel : Mariem.Lassoued@uqtr.ca

Eric Loranger, Ph.D.

Directeur de recherche pour la maitrise et auteur pour la correspondance.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,
G9A 5H7

Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Frank Crispino, Ph.D.

Co-Directeur pour la maîtrise.

Laboratoire de recherche en criminalistique, Université du Québec à Trois-Rivières, P.O.
Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Frank.Crispino@uqtr.ca

Contribution des auteurs : Mme Lassoued est l'auteur principal de cet article. Elle a réalisé les expériences et a rédigé l'article. M. Loranger est le directeur de cette recherche et M. Crispino en est le co-directeur. Tous deux ont participé aux corrections du manuscrit et comme aide à l'interprétation des résultats.

4.2 Résumé

Les films de nanofibrille de cellulose ont attiré l'attention en raison de leurs propriétés intéressantes telles que la transparence et la résistance mécanique élevée. Cependant, ces nanomatériaux ne sont pas flexibles, cassants et très hydrophiles, ce qui limite leurs applications potentielles. On a réussi à développer une modification chimique simple et efficace pour augmenter les performances des films NFCs ainsi que pour améliorer la compatibilité avec les polymères conventionnels. La polymérisation de la surface des NFCs a été effectuée par le glycidyle méthacrylate (GMA) en présence de persulfate d'ammonium (APS) comme initiateur de la réaction de polymérisation. Par la suite, on a ajouté un plastifiant, le glycérol. L'optimisation de la modification a conduit à synthétiser une série des films NFC avec des propriétés différentes. Les caractéristiques mécaniques et optiques des films ont ensuite été déterminées. Les films NFC modifiés ont présenté une transmittance optique élevée (93%), un allongement à la traction accru et une hydrophobicité élevée (83 °). Une flexibilité plus élevée a également été obtenue, car le film était fortement étiré et plié sans se fissurer ni se casser. Une étude préliminaire a montré la possibilité d'utiliser ce film comme intercalaire dans les vitrages de sécurité et / ou pare-balles avec du polyvinylbutyral (PVB). Le composite NFC / PVB a été synthétisé par la méthode d'assemblage couche par couche. Il a trois fois plus d'allongement à la rupture, 13% plus d'énergie spécifique absorbée avec la moitié de résistance à la traction par rapport à un intercalaire de PVB seul.

4.3 Abstract

Nanofibrillated cellulose films have garnered attention due to their interesting proprieties such as transparency and high mechanical strength. However, they are brittle, very hydrophilic, which is decreasing their potential applications. We have successfully achieved a simple and effective chemical modification based on polymer grafting and through plasticizer additions to increase the performance of the films as well as to improve the compatibility within conventional polymer. A preliminary study shows the possibility of using this film as an interlayer in safety glazing and/or bulletproof glass with polyvinyl butyral (PVB). The modified NFC films displays high optical transmittance (93%), increases tensile stretch and is more hydrophobic (83°). A higher flexibility was also achieved, as the film was greatly stretched and bended without cracking or breaking. The NFC / PVB composite has three times more elongation at break, 13% more specific energy absorbed with a half-tensile stress compared to an interlayer of PVB.

4.4 Introduction

In recent decades, petroleum-based plastics have emerged and diversified to reach a considerable space in our daily life due to their numerous advantages, which allow to adapt to the desired applications. According to a study by the University of Santa Barbara in California in 2017, global production of plastics reached 9.1 billion tonnes, more than half of this volume, 5.4 billion tonnes, has ended in the environment (Simon & Schulte, 2017). However, in addition to the sustainability problems arising from the depletion of fossil fuels, the environmental impacts due to the wide use of these non-renewable sustainable materials are seriously increasing, putting terrestrial and aquatic ecosystems at risk (Bagheri, Radi, & Amiri, 2019; Floyd, 2016; Kumar Singla, Maiti, & Ghosh, 2016; Simon & Schulte, 2017). Therefore, a rational use of biodegradable polymers derived from renewable resources combined with an improvement in the quantity and quality of recycling, are the key points of sustainable development of plastics materials (Floyd, 2016). Nevertheless, the research on bio-based plastics produced from cellulose derivatives is challenging because of the complexity in recycling strategies and far from providing a long-term sustainable solution (Bagheri et al., 2019; Kumar Singla et al., 2016).

The 4-acetamido-2, 2, 6, 6 tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) oxidized cellulosic nanofibrils, NFC, are promising nanomaterials, widely used as attractive biopolymers for the production of biobased films. The obtained films received reasonable attention because of their large specific surfaces, rigidity, transparent nature and biodegradability (Bideau, Cherpozat, Loranger, & Daneault, 2016; García, Gandini, Labidi, Belgacem, & Bras, 2016; Islam & Rahman, 2019; Niu, Gao, & Wu, 2014; Rol, Belgacem, Gandini, & Bras, 2019; Syverud, Xhanari, Chinga-Carrasco, Yu, & Stenius, 2011; Xhanari, Syverud, Chinga-Carrasco, Paso, & Stenius, 2011). However, the non-flexibility and hydrophilic nature limits their potential applications in many fields and affects their compatibility in most non-polar polymer matrices. Therefore, modifications of the surface chemistry of NFCs were used in order to improve the performance of the films as well as their compatibility with the polymer matrix (Islam & Rahman, 2019; Rol et al., 2019; Syverud et al., 2011; Xhanari et al., 2011). The major challenge of modifying NFC is to increase the hydrophobicity and flexibility of the films while keeping satisfactory mechanical and optical properties (Tong, Chen, Tian, & He, 2020). The originality of our work is to synthesize flexible, transparent and less hydrophilic nanofibrillated cellulose (NFC) films, but in a purely aqueous medium.

In our study, NFC is chemically modified by radical polymerization of glycidyl methacrylate (GMA) in aqueous medium. The monomer GMA, which is inexpensive and highly reactive (Kocak, Solmaz, Tuncer, & Bütün, 2019), is often used to improve the mechanical properties and hydrophobicity of films including cellulose-based films. It is also used as a compatibilizer and coupling agent in the manufacture of composites (Abbasi et al., 2018; Cherifi, Boukoussa, Zaoui, Belbachir, & Meghabar, 2018; Faria et al., 2019; Khan et al., 2018; Kocak et al., 2019; Reis et al., 2009). Other studies have shown that adding plasticizers can improve the flexibility of films such as, starch–chitosan films (Liu, Adhikari, Guo, & Adhikari, 2013), Na-alginate films (Bagheri et al., 2019), silk fibroin films (Li et al., 2018), corn starch films (Šoltýs et al., 2019) and cellulose acetate oleate films (Tedeschi et al., 2018). Glycerol is generally recognized as one of the most suitable plasticizers (Bagheri et al., 2019; Li et al., 2018; Liu et al., 2013; Šoltýs et al., 2019).

The objective of the current research is to synthesize transparent and biodegradable films, which would have satisfactory mechanical properties like resistance and elongation at

break, and an improvement of hydrophobic character compared to pure NFC film. Therefore, a simultaneous modification of NFC oxidized TEMPO by GMA and glycerol was performed. According to the literature, the amounts of monomer and plasticizer can significantly influence the characteristics of films (Abbasi et al., 2018; Bagheri et al., 2019; Pracella, Haque, Paci, & Alvarez, 2016). Therefore, a statistical response surface model was developed to study changes in the target properties of the final product. This method has been widely used to optimize the process conditions using a mathematical algorithm based on experimental results generated from experiments designed by statistical analysis software. Response-surface design overcomes the drawbacks of traditional optimization methods, which monitor the effect of a single parameter on the process at a time regardless of the interactive effects among the parameters examined. In addition, using statistical analysis requires less time and chemicals compared to the optimization of each parameter separately.

4.5 Experimentation

4.5.1 Materials

The pulp used in this work is a bleached kraft pulp of resinous wood from the paper company Domtar. The catalyst 4-acetamido-TEMPO is purchased from Sigma-Aldrich (Canada) and the sodium bromide from Fisher Scientific (Canada). The sodium hypochlorite used is 6 % concentrated as found in supermarkets. Poly (vinyl butyral-co-vinyl, alcohol-co-vinyl acetate) powder (Co PVB,>90 %, Sigma), glycidyl methacrylate (GMA, 97%, Sigma) and glycerol (99%, Sigma) are used as received. The other chemicals and solvents are laboratory grade and supplied by Sigma-Aldrich (USA) without further purification.

4.5.2 Preparation of NFC by TEMPO-mediated oxidation

The preparation of TEMPO oxidized NFCs is carried out based on a previously published protocol from our research group (Loranger, Paquin, Daneault, & Chabot, 2011; Paquin, Loranger, Hannaux, Chabot, & Daneault, 2013; Rattaz, Mishra, Chabot, & Daneault, 2011). The basic principle consists in the oxidation of cellulose fibers by adding NaClO to aqueous cellulose suspensions in the presence of catalytic amounts of 2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) and NaBr at pH 10–11 at room temperature. Ultrasounds are

optional and may be used to further reduce the amounts of reactive used without any effect on the final properties of the nanofibrillated cellulose. The NFCs obtained had a carboxyl content of 1700 mmol / kg. The obtained NFC gel is dispersed in a homogenizer as optimized by Loranger et al. (Loranger, Piché, & Daneault, 2012).

4.5.3 Preparation of modified NFC film

The TEMPO oxidized NFC gel (3.3%) is diluted 50% up to 1.65 % with distilled water and then centrifuged for 15 minutes at 13,000 rpm. A transparent aqueous dispersion is obtained (0.1%) by recovering the supernatant and removing the micro suspensions. Then, the aqueous NFC solution is concentrated up to 0.9% using a rotavapor.

The modification consists in synthesizing poly (glycidyl methacrylate)-co-NFC (PGMA-co-NFC) followed by the addition of a plasticizer. An aqueous solution of NFC (200 ml) is stirred magnetically with ammonium persulfate (APS) (0.05 ± 0.0001 g) to initiate the in situ polymerization of GMA. Then different volumes of glycidyl methacrylate (GMA) are added at 40°C. After stirring for 48 hours, different amounts of glycerol as a plasticizer are added at 70°C for 5 hours. Based on a Response-surface design as explained earlier, Table I shows the composition of the mixtures prepared in this study. Finally, the solutions are poured into aluminum cups and dried in an oven at 30°C for 2 days.

4.5.4 Preparation of composite NFC/PVB

The PVB / NFC composite is prepared by a coating method developed by our group (Maury, Loranger, & Daneault, 2016). First, the PVB is mixed with anhydrous ethanol (1% by weight) and stirred for 30 minutes until being completely dissolved. Then, the solution is poured into an aluminum cup already containing a previously dried NFC film. Finally, the cup is dried in an oven at 30°C for 2 days.

4.5.5 Characterization

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The functional groups of native and modified NFC are analyzed by infrared spectroscopy FTIR in the range of 4500–600 cm⁻¹ from 16 scans with a resolution of 4 cm⁻¹. FT-IR Spectra are obtained using a Nicolet™ IS10 FT-IR™ spectrometer (ThermoScientific™, USA) at room temperature.

Mechanical properties. The mechanical properties of the films are measured by universal testing machine Instron 4201TM equipped with a 500 N load cell. Rectangular shaped samples (30 mm length, 15 mm width) are stretched at a rate of 10 mm min⁻¹. All the stress-strain curves are recorded in a controlled room at 25°C and a relative humidity (RH) of 50%. Three measurements are carried out for each sample. As the mean and median values are very close, only the mean is reported. The Young's modulus, the stress, the elongation at break and the absorbed energy values are extracted from the stress-strain curves. A specific energy absorbed is calculated by the ratio between the energy absorbed at automatic break and the cross area of the sample. The thicknesses are measured with a LhomargyTM micrometre (± 0.01 mm).

Transparency. Light transmission of films is measured by a Tint Meter Inspector Model 200TM.

Scanning electron microscopy (SEM). Scanning electron micrographs of the cross-section and surfaces of the samples are obtained by scanning electron microscopy (SEM) with a JEOL JSM T300TM microscope. An acceleration voltage of 5 KV and magnification of 2500 \times (cross section) and 1000 \times (surface) are used to observe the morphology of samples. Before analysis, all samples are deposited on a steel plate and coated with a mix of gold and platinum.

Contact angle. In order to characterize the hydrophobicity of the film surface, a FTA4000TM contact angle measuring system (First Ten Angstroms) is used. Water contact angles are measured with the drop method at room temperature at five different locations on each surface. One drop ($0.8 \mu\text{l} \pm 0.07$) of purified water (milli Q) is deposited on the surfaces and 300 images are captured within 90 s.

Thermogravimetric Analysis (TGA). Analysis of the thermal stability of the samples is carried out in a Perkin-ElmerTM Thermogravimetric analyzer TGA 8000TM (Pyris Series). The samples (Table1) are heated in platinum pans from 50 to 575°C, under a nitrogen atmosphere, at a heating rate of 5°C / min. Then the samples are heated from 575 to 900°C of 10°C / min under a nitrogen flow of 20 ml / min.

Statistical analysis. To assess the effect of the amounts of monomer (GMA) and plasticizer (glycerol) on the properties of the film, a central composite design-response surface model (CCD) is used. Preliminary results in the laboratory showed that for an amount of 200 ml of NFC, if the volumes of GMA and glycerol are increased to more than 4.5 and 1 ml respectively, no film can be obtained. Therefore, a volume of GMA in the range of 0 to 4.5 ml and a volume of glycerol in the range of 0 to 1 ml were introduced to the JMP® Start Statistics 2007 (SAS Institute Inc.TM, Cary, NC, USA) to design the experiments (Table 4.1). Consequently, 11 different random experimental combinations of variables including 3 central points were proposed and their corresponding responses were measured.

Table 4.1 Response-Surface design array of experiments

Test number	Sample name	Volume of GMA (ml)	Volume of Plasticizer (ml)
1	NFC 1	2.25	1
2	NFC 2	2.25	0.5
3	NFC 3	4.5	0
4	NFC 4	4.5	0.5
5	NFC 5	4.5	1
6	NFC 6	2.25	0.5
7	NFC 7	2.25	0
8	NFC 8	0	1
9	NFC 9	2.25	0.5
10	NFC 10	0	0.5
11	NFC 11	0	0

4.6 Results

4.6.1 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

The FTIR spectra ($600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) of pure NFC 11, modified NFC 3 films are shown in Figure 4.1. The analysis of the spectra shows that the chemical structure of the NFC does not change during the modification process, as characteristic bands typical of the original form were observed. The band located at 3404 cm^{-1} is attributed to OH stretching vibrations, the band at 2904 cm^{-1} to CH₂ stretching vibrations and the band at 1660 cm^{-1} to carboxylic functional groups of native NFC film. The band at 1720 cm^{-1} and the weak broad band at 1285 cm^{-1} are attributed to the C=O and C-O stretching of GMA, respectively (Abbasi et al., 2018; Faria et al., 2019). The schematic of modifying the

cellulose to obtain a modified NFC film is shown in Figure 4.2A while photographs of NFC 4 films are found in Figure 4.2B for comparison purposes.

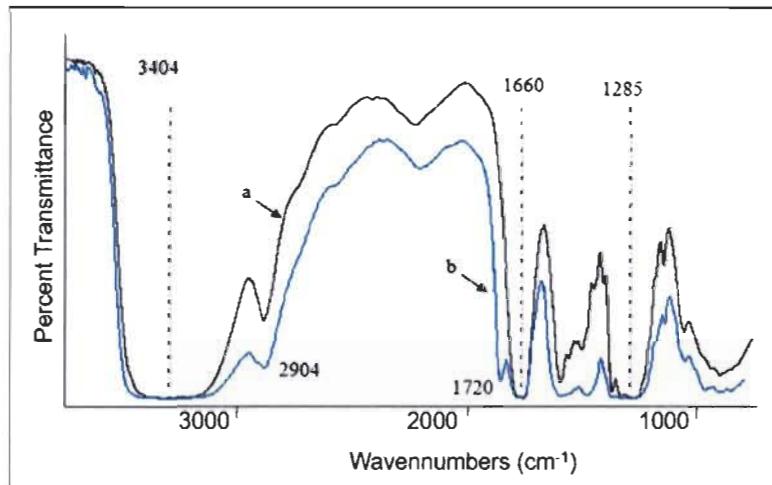


Figure 4.1 ATR-FTIR spectra of pure NFC 11 (a), modified NFC 3 (b) films

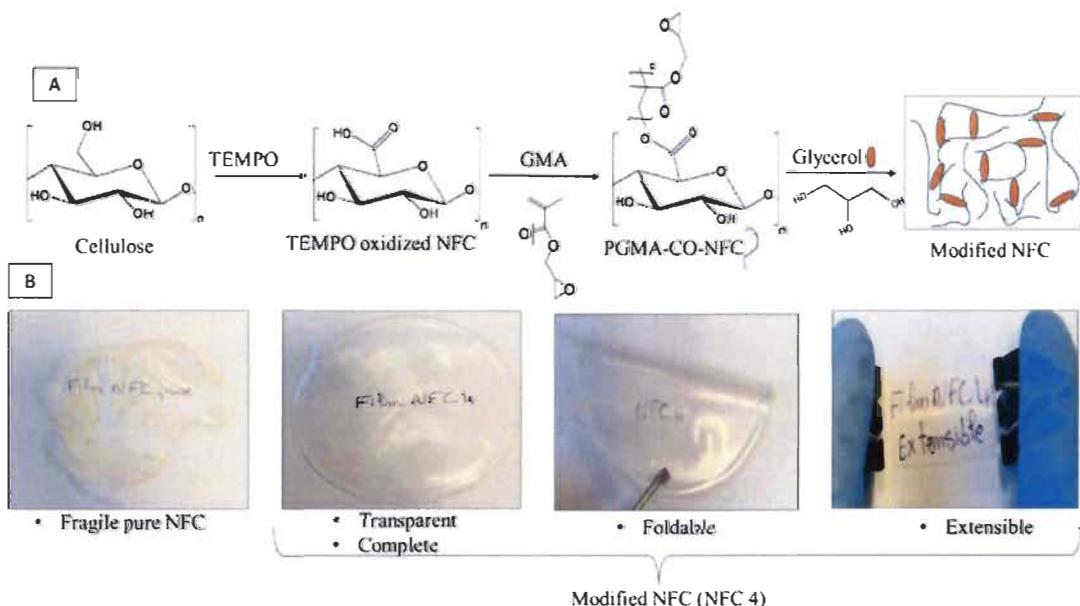


Figure 4.2 A) Schematic of cellulose modifications, B) Photographs of the pure NFC and modified NFC (Example: NFC 4) films placed on a white background paper to demonstrate their properties

4.6.2 Effect of monomer and plasticizer quantities

A central composite design-response surface model is applied for modeling and optimizing the influence of GMA quantity (X1) and glycerol quantity (X2) on the properties of the films: Young's modulus E (Y1), tensile stress (Y2), elongation at break ε (Y3), specific absorbed Energy (Y4), contact angle (Y5) and light transmission (Y6). Results from experiments are illustrated in Table 4.2. Analysis of variance is used to identify the significance of factors with a P value < 0.05. Based on the regression coefficient (R2) and adjusted regression coefficient (adjR2), polynomial models for each response are determined. Thus, the execution of the model provides Iso-response profilers, which help determine the variation of responses for each combination of factors (Figure 4.3)

Table 4.2 Experimental design and results of different dependent variables

Test number	X1 (ml)	X2 (ml)	Y1 (MPa)	Y2 (MPa)	Y3 (%)	Y4 (J/cm ²)	Y5 (°)	Y6 (%)
1	2.25	1.0	32.0	1.2	5.1	0.1	83.0	93.0
2	2.25	0.50	67.9	4.6	13.7	1.0	46.3	73.0
3	4.50	0.00	1016.0	7.5	1.3	0.1	51.8	70.0
4	4.50	0.50	156.4	8.1	13.2	2.5	76.6	90.0
5	4.50	1.00	22.0	3.3	16.4	0.9	81.7	93.0
6	2.25	0.50	79.3	5.1	16.1	1.8	50.1	75.0
7	2.25	0.00	2324.8	11.6	1.6	0.2	52.3	34.0
8	0.00	1.00	23.7	0.9	12.3	0.3	37.8	93.0
9	2.25	0.50	66.4	4.8	17.9	1.6	43.2	74.0
10	0.00	0.50	47.4	2.6	12.5	0.7	34.7	85.0
11	0.00	0.00	2168.7	16.5	2.2	0.3	38.3	93.0

4.6.2.1 Mechanical properties

Tensile stress-strain curves of pure NFC 11, modified NFC 3, 4, 5 and 6, Films are shown in Figure 4.4. Pure NFC film (NFC 11) is a fragile material, which fractures directly when it is subjected to mechanical stress. Previous research has shown that the rupture of brittle materials is due to the presence of initial defects (Hild, 1992). This is confirmed by the

shape of the stress-strain curve. The detection of breaking point for this type of material is very difficult so, we had to stop the testing manually.

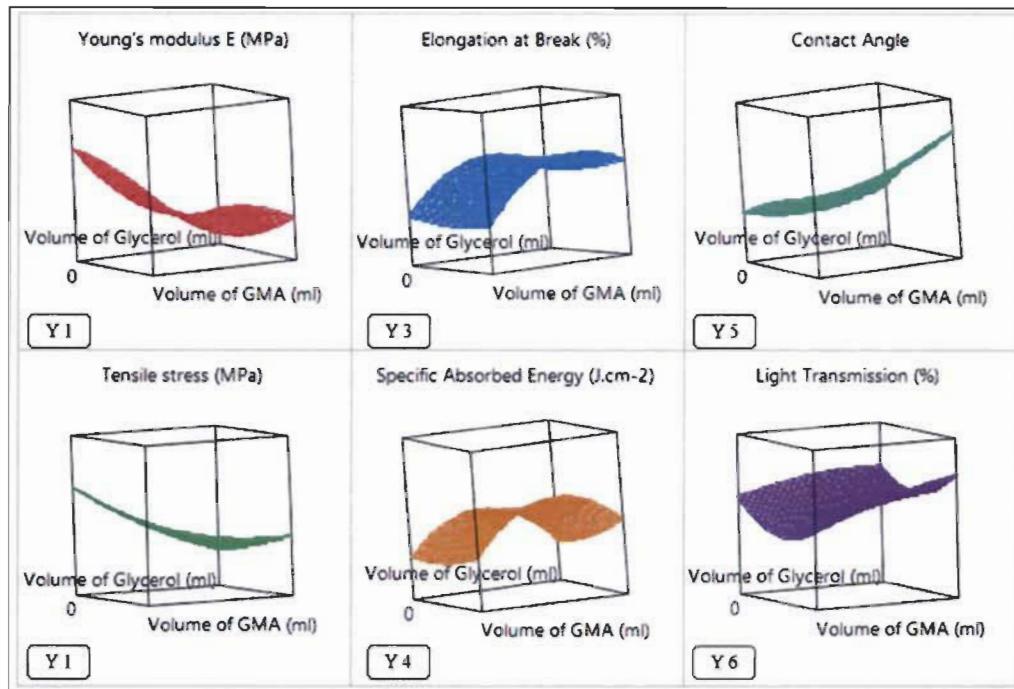


Figure 4.3 Iso-response profilers predicting effects of GMA (horizontal axis) and glycerol (vertical axis) volumes on Young's modulus E (Y1), tensile stress (Y2), Elongation at break ϵ (Y3), Specific Absorbed Energy (Y4), Contact Angle (Y5) and Light Transmission (Y6)

The modification of NFC increases the elongation at break to around 17.9 % (Film 9) to be compared with an elongation at break of 2.2% for pure NFC film. Contrariwise, the tensile strain values of the purest natural polymer-based film are around 15% (Huang, Zhong, Zhang & Cai, 2017; Tong, Chen, Tian, & He, 2020). NFC films modified by GMA and glycerol simultaneously exhibit ductile behavior, which undergoes great deformation before rupture. The photographs shown in Figure 4.2 confirm these results. The modified film (Example film 4) can be rolled, folded and stretched without cracking. These advantages can lead to a much-improved NFC-based film for applications that require transparent and flexible films.

The results from the statistical analysis show that the change in the volume of glycerol has a significant effect on the mechanical properties of the film while the amount of GMA has no. As shown in Figure 4.3, when the glycerol volume increases, the Young's modulus E

and tensile stress decrease, however, the elongation at break ε and absorbed energy increase. This is explained by the plasticizing effect of the glycerol (Li et al., 2018; Liu et al., 2013). Therefore, a minimum level of glycerol volume is determined to achieve maximum rigidity, whereas a maximum level is determined as optimum to achieve maximum flexibility. These results are confirmed by tensile stress-strain curves presented on Figure 4.4. Indeed, for a same volume of GMA (4.5 ml), when the quantity of glycerol increases from 0.25, 0.5 to 1 ml, we can clearly see the change in the shape of the curves towards a more ductile behavior of NFC 3, 4, 5 films respectively. The model equations are:

$$\text{Équation 4.1 Y1 (Young's modulus E (MPa))} = 83.492 - 905.308X_2 + 847.696X_2^2 \\ (\text{R}^2=87\%, \text{R}^2 \text{ adj}=84\%)$$

$$\text{Équation 4.2 Y2 (Tensile stress (MPa))} = 6,011 - 5,057X_2 \\ (\text{R}^2=69\%, \text{R}^2 \text{ adj}=66\%)$$

$$\text{Équation 4.3 Y3 (Elongation at break } \varepsilon \text{ (%))} = 14,683 + 4,778X_2 - 8,175X_2^2 \\ (\text{R}^2=79\%, \text{R}^2 \text{ adj}=74\%)$$

$$\text{Équation 4.4 Y4 (Specific Absorbed Energy (J.cm}^{-2}\text{))} = 1,524 + 0,127X_2 - 1,206X_2^2 \\ (\text{R}^2=64\%, \text{R}^2 \text{ adj}=55\%)$$

Even though the statistical analysis shows no significant effect on addition of GMA, visual tests support that this step is very important to obtain a complete NFC films, maintaining similar mechanical properties of pure NFC films, which are fragile and crack down easily while handling (Figure 4.2). This is particularly the case when comparing NFC 11 to NFC modified with GMA only NFC 3. In addition, tensile stress-strain curves of NFC 6 and 4 films (Figure 4.4) show that, for the same amount of glycerol (0.5 ml), when we increase the quantity of the monomer (GMA) from 2.25 to 4.5 ml respectively, tensile stress increases, while tensile strain decreases.

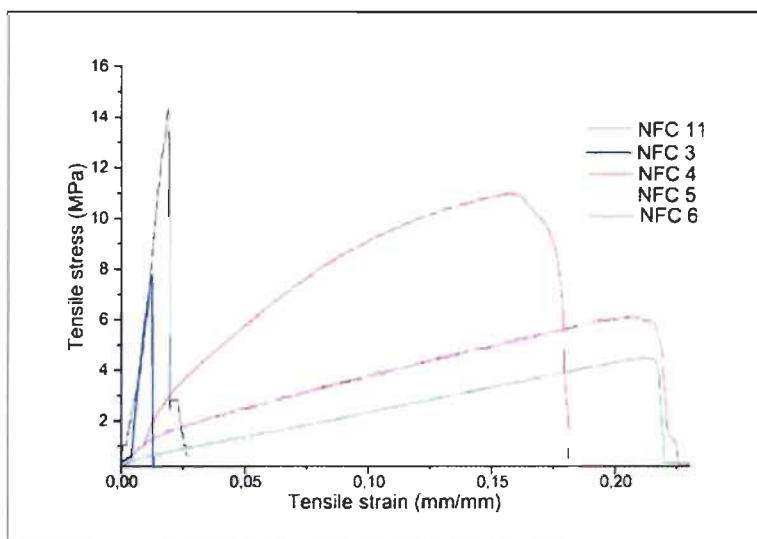


Figure 4.4 Tensile stress-strain curves of pure NFC 11, modified NFC 3, 4, 5 and 6, Films

4.6.2.2 Contact angle measurements

It is clear from the Table 4.1 and Iso-response profilers (Figure 4.3) that both glycerol and GMA volumes have significant effects on contact angle which is increased from 38.3° (pure film 11) to 83° (modified film 1). To support our results, Figure 4.5 shows the droplet profiles and the evaluation of the contact angle on different types of films: pure NFC (NFC 11), NFC modified with only GMA (Example NFC 3), NFC modified with only glycerol (Example NFC 8) and NFC modified with both GMA and glycerol respectively. Previous studies have shown that the grafting of epoxy chains onto allyl cellulose increases the hydrophobicity of the films (Tong, Chen, Tian, & He, 2020). These observations are confirmed by our study, for films 3 (51.8°) and films 7 (52.3°). On the other hand, the addition of only glycerol has an opposite effect and the contact angle of the films always remains small, e.g. film 8 (37.8°) and film 10 (34.7°). These results are also confirmed by previous studies (Coupland, Shaw, Monahan, O'Riordan, & O'Sullivan). However, the contact angle results drawn from this study show that the polymerization by GMA followed by the addition of plasticizer presents an excellent compromise for increasing the hydrophobic character of the films as shown by film 1 (83°), film 4 (76.6°) and film 5 (81.7°) (Figure 4.5). The outstanding flexible and transparent cellulose films show contact angle values higher than that of nanocellulose film (47°) (Fukuzumi, Saito, Iwata, Kumamoto, & Isogai, 2009) and modified nanocellulose film, of which contact angle does

not exceed 79° (Tong, Chen, Tian, & He, 2020). Ultimately, the model equation for Contact Angle Y5 is given by:

$$\text{Equation 4.5 Y5 (Contact Angle) } = 54,173 + 16,555X1 + 10,029X2 + 7,595X1X2$$

(R²=77%, R² adj=68%)

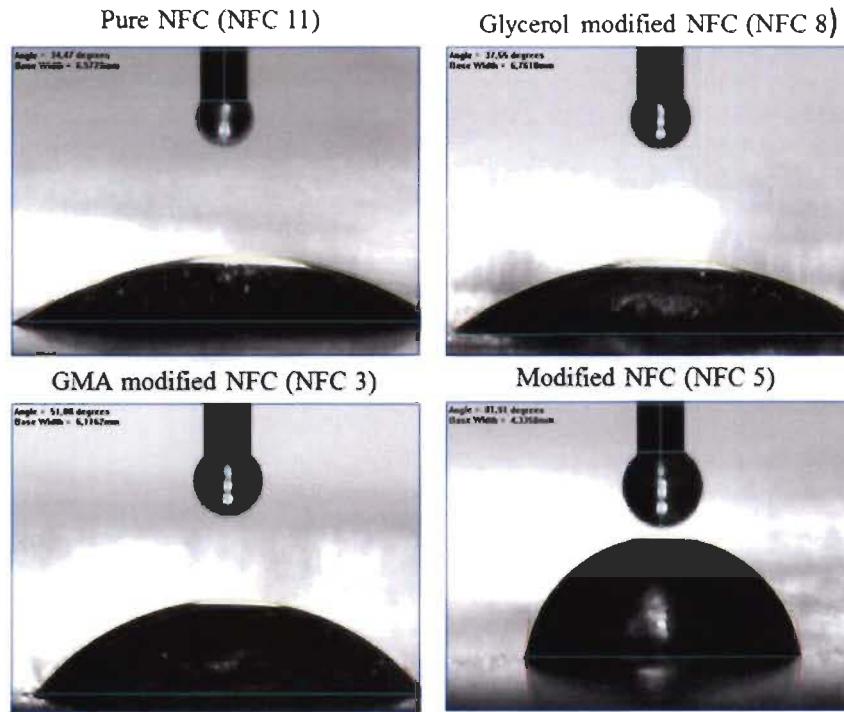


Figure 4.5 Water contact angles of pure NFC 11, Glycerol modified NFC (NFC 8), GMA modified NFC (NFC 3) and modified NFC (NFC 5)

4.6.2.3 Optical properties

The optical transmittance values of our films are very promising. Hence, the majority of the films obtained (Table 4.2) show high light transmittance values (optimal 93%) (Figure 4.2). They are comparable to those of commercial cellophane (85%), Nanopaper (90%) (Tong, Chen, Tian, & He, 2020) and ginger nanofiber (82%) (Abra et al., 2020) films. However, the film NFC 3 (70%) and film NFC 7 (34%) have moderately to low light transmission values. Statistical analyses with p value < 0.05 do not indicate which factor has a significant effect on the optical transmittance of films. Nevertheless, based on Iso-response profilers (Figure 4.3) we can notice that the presence of glycerol increases the transparency of the films. In fact, studies have shown that the glycerol plasticizer improves

the homogeneous dispersion in the polymer matrix by interfacial interactions (Figure 4.2 (A)) (Li et al., 2018).

4.6.3 Morphological characterization

Figure 4.6 shows the comparison of SEM micrographs of the cross section and surfaces of pure NFC and modified NFC with both GMA and glycerol. The surface morphology of the modified NFC is more homogeneous and clearly different, supporting successful modification of TEMPO oxidized NFC. As it has been demonstrated by Liu et al. (Liu, Adhikari, Guo, & Adhikari, 2013), the formation of plasticized and rubbery films is supported by the formation of a homogeneous and smooth surface. The cross-section micrographs show that the pure NFC appears as a layer with a few pores and cracks whereas the modified NFC seems to be strongly entangled and less porous showing that probably more interactions between modified NFC. In conclusion, SEM images show a strong entanglement of the multiple layers of NFC.

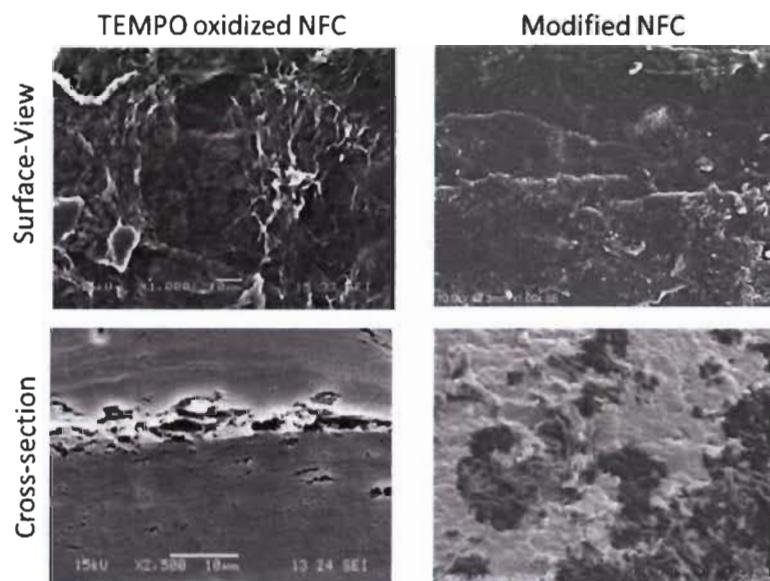


Figure 4.6 SEM micrographs of the cross section and surfaces of pure NFC and modified NFC

4.6.4 Thermogravimetric Analysis

Thermal behaviours of NFC based-films are studied using Thermogravimetric analysis (TG) under nitrogen atmosphere from 50-900°C (Figure 4.7). In all the curves, the first part of the analysis from 50 to 105 ° C was removed because it corresponds to the evaporation

of solvent (water). Thus, depending on the water content, the curves may not start at 100% in weight. Initially, the modified films (NFC 2, 3) show a thermal stability from 50 up to 200°C more than the native film (NFC 11). The first decrease in the mass of pure NFC 11 film shows up to 140° C, which could be attributed to the release of moisture and a weakly bonded water, while the modified films show a lower weight loss due to its more hydrophobic characteristics (Ashori, Babaee, Jonoobi, & Hamzeh, 2014). In addition, the modification of NFC by grafting only PGMA (NFC 3) was found to introduce thermal degradation behavior in several stages. The first and second decomposition steps (240.07°C and 384.03°C) can be attributed to the decomposition of the glycidyl and carboxyl groups of the GMA respectively (Abbasi et al., 2018; Cherifi et al., 2018). For the modification by grafting of PGMA followed by the addition of plasticizer (NFC 2-6-9), we note the appearance of a new degradation step at 172.98°C, which can be attributed to the decomposition of glycerol. As shown in Figure 4.7, the proposed modification of NFC has increased the thermal degradation resistance of the films at higher temperature.

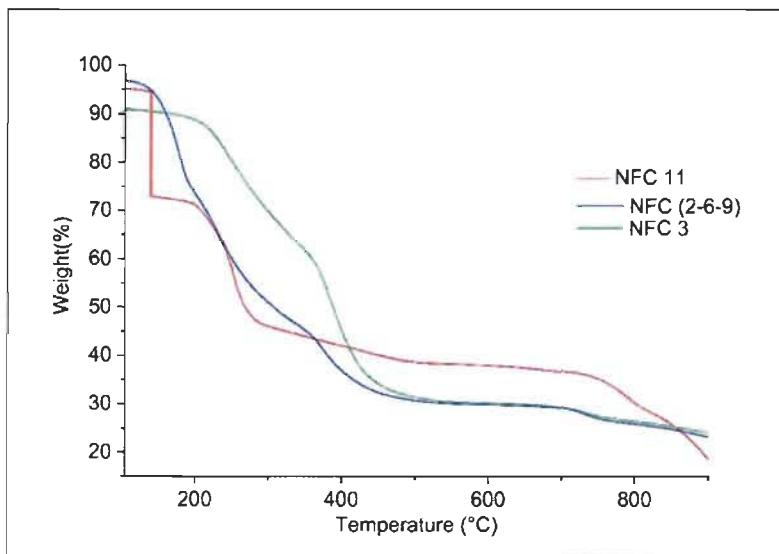


Figure 4.7 Thermogravimetric analysis of pure NFC 11, NFC (2-6-9) and NFC 3 films

4.6.5 Discussion : NFC/PVB composite

Today, safety glass is laminated using a thermoplastic polymer, polyvinyl butyral (PVB) which is petroleum-made, non-biodegradable and expensive. NFC 4 film was chosen to synthesize a NFC / PVB composite as a candidate interlayer for safety glass and bulletproof

glazing because of its interesting properties such as flexibility, transparency and above all, the highest specific absorbed energy (2.45 J/cm^2). The results presented in Figure 4.8 show that the composite exhibits attractive mechanical characteristics compared to a PVB film alone. Despite a drastic reduction in tensile stress, there is a strong increase in the elongation at break property, which is very important for resistance in the case of impact (Petroudy, 2017). In addition, there was a 13% increase of energy absorbed at break.

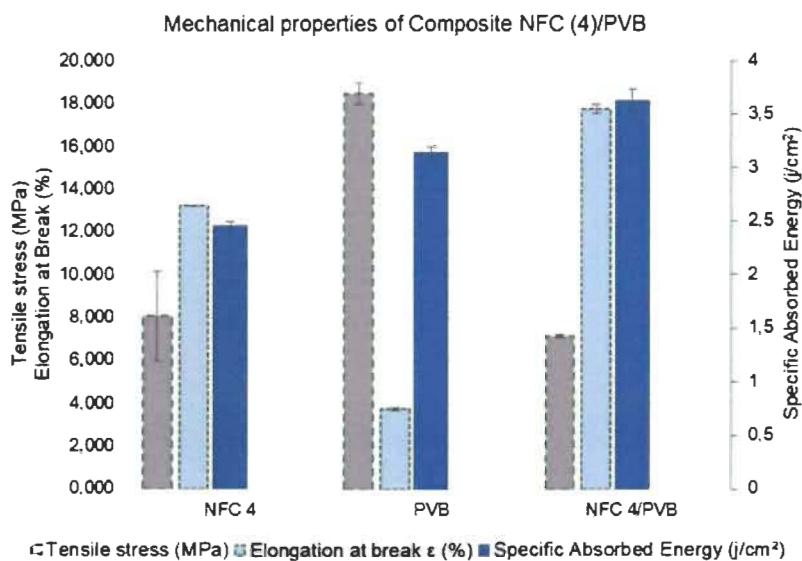


Figure 4.8 Mechanical properties of Composite NFC (4)/PVB

4.7 Conclusions

In the present study, different films were prepared by modifying the NFC oxidized TEMPO by different amounts of GMA and glycerol. The synthesized films have interesting properties such as transparency, flexibility, resistance and a less hydrophilic nature. The response surface methodology (RSM) was successfully applied to model and optimize the performance of modified NFC-based films. The optimal conditions for modification depend on the objective. For example, to get the best flexibility independently of the other parameters, it is necessary to work with 2.25 ml of GMA and 0.5 ml of glycerol (NFC 9 Film). While, if we are looking for a good compromise between flexibility, hydrophobicity, and transparency, NFC 5 is a good candidate with volumes of GMA and glycerol of 4.5 and 1 ml respectively. The enhancement of the properties can make these films a potential alternative to petroleum-based films depending on the target applications such as electronic

substrates, cars, packaging, sports equipment, etc. In this context, we studied the possibility of using these films as interlayer in the field of security glazing.

4.8 Acknowledgments

The authors are grateful for the financial support of the Mathematics of Information Technology and Complex Systems (MITACS NCE) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

4.9 References

- Abbasi, A., Nasef, M. M., Faridi-Majidi, R., Etesami, M., Takeshi, M., & Abouzari-Lotf, E. (2018). Highly flexible method for fabrication of poly (Glycidyl Methacrylate) grafted polyolefin nanofiber. *Radiation Physics and Chemistry*, 151, 283-291.
- Abral, H., Ariksa, J., Mahardika, M., Handayani, D., Aminah, I., Sandrawati, N., Pratama, A., Fajri, N., Sapuan, S., Ilyas, R. (2020). Transparent and antimicrobial cellulose film from ginger nanofiber. *Food Hydrocolloids*, 98, 105266.
- Ashori, A., Babaee, M., Jonoobi, M., & Hamzeh, Y. (2014). Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. *Carbohydrate Polymers*, 102, 369-375.
- Bagheri, F., Radi, M., & Amiri, S. (2019). Drying conditions highly influence the characteristics of glycerol-plasticized alginate films. *Food Hydrocolloids*, 90, 162-171.
- Bideau, B., Cherpozat, L., Loranger, E., & Daneault, C. (2016). Conductive nanocomposites based on TEMPO-oxidized cellulose and poly (N-3-aminopropylpyrrole-co-pyrrole). *Industrial Crops and Products*, 93, 136-141.
- Cherifi, Z., Boukoussa, B., Zaoui, A., Belbachir, M., & Meghabar, R. (2018). Structural, morphological and thermal properties of nanocomposites poly (GMA)/clay prepared by ultrasound and in-situ polymerization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 48, 188-198.
- Coupland, J. N., Shaw, N. B., Monahan, F. J., O'Riordan, E. D., & O'Sullivan, M. (2000). Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. *Journal of Food Engineering*, 43(1), 25-30.

- Faria, M., Vilela, C., Mohammadkazemi, F., Silvestre, A. J., Freire, C. S., & Cordeiro, N. (2019). Poly (glycidyl methacrylate)/bacterial cellulose nanocomposites: Preparation, characterization and post-modification. *International Journal of Biological Macromolecules*, 127, 618-627.
- Floyd, D. S. (2016). Plastic Oceans: A New Way in solving Our Plastic Pollution.
- Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., & Isogai, A. (2009). Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-Mediated oxidation. *Biomacromolecules*, 10(1), 162–165.
- García, A., Gandini, A., Labidi, J., Belgacem, N., & Bras, J. (2016). Industrial and crop wastes : A new source for nanocellulose biorefinery. *Industrial Crops and Products*, 93, 26-38.
- Huang, J., Zhong, Y., Zhang, L., Cai, J. (2017). Extremely Strong and Transparent Chitin Films: A High-Efficiency, Energy-Saving, and “Green” Route Using an Aqueous KOH/Urea Solution. *Advanced Functional Materials*, 27 (26) (2017).
- Hild, F. (1992). De la rupture des matériaux à comportement fragile.
- Islam, M. N., & Rahman, F. (2019). Production and modification of nanofibrillated cellulose composites and potential applications. In *Green Composites for Automotive Applications* (pp. 115-141): Elsevier
- Khan, B. A., Na, H., Chevali, V., Warner, P., Zhu, J., & Wang, H. (2018). Glycidyl methacrylate-compatibilized poly (lactic acid)/hemp hurd biocomposites: Processing, crystallization, and thermo-mechanical response. *Journal of Materials Science & Technology*, 34(2), 387-397.
- Kocak, G., Solmaz, G., Tuncer, C., & Bütün, V. (2019). Modification of glycidyl methacrylate based block copolymers and their aqueous solution behaviours. *European Polymer Journal*, 110, 364-377.
- Kumar Singla, R., Maiti, S. N., & Ghosh, A. K. (2016). Crystallization, morphological, and mechanical response of poly (lactic acid)/lignin-based biodegradable composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(5), 475-485.

- Li, X., Zhang, H., He, L., Chen, Z., Tan, Z., You, R., & Wang, D. (2018). Flexible nanofibers-reinforced silk fibroin films plasticized by glycerol. Composites Part B: Engineering, 152, 305-310.
- Liu, H., Adhikari, R., Guo, Q., & Adhikari, B. (2013). Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch-chitosan films. Journal of Food Engineering, 116(2), 588-597.
- Loranger, É., Paquin, M., Daneault, C., & Chabot, B. (2011). Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor. Chemical Engineering Journal, 178, 359-365.
- Loranger, É., Piché, A.-O., & Daneault, C. (2012). Influence of high shear dispersion on the production of cellulose nanofibers by ultrasound-assisted TEMPO-oxidation of kraft pulp. Nanomaterials, 2(3), 286-297.
- Maury, C., Loranger, É., & Daneault, C. (2016). Development of nanocellulose-polyvinyl butyral composites for armored glass. SAMPE Conference Proceedings, Long Beach, California, USA, p.13.
- Niu, Q., Gao, K., & Wu, W. (2014). Cellulose nanofibril based graft conjugated polymer films act as a chemosensor for nitroaromatic. Carbohydrate Polymers, 110, 47-52.
- Paquin, M., Loranger, É., Hannaux, V., Chabot, B., & Daneault, C. (2013). The use of Weissler method for scale-up a Kraft pulp oxidation by TEMPO-mediated system from a batch mode to a continuous flow-through sonoreactor. Ultrasonics Sonochemistry, 20(1), 103-108.
- Petroudy, S. D. (2017). Physical and mechanical properties of natural fibers. In Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction (pp. 59-83): Elsevier
- Pracella, M., Haque, M. M.-U., Paci, M., & Alvarez, V. (2016). Property tuning of poly (lactic acid)/cellulose bio-composites through blending with modified ethylene-vinyl acetate copolymer. Carbohydrate Polymers, 137, 515-524.
- Rattaz, A., Mishra, S. P., Chabot, B., & Daneault, C. (2011). Cellulose nanofibres by sonocatalysed-TEMPO-oxidation. Cellulose, 18(3), 585.

- Reis, A. V., Fajardo, A. R., Schuquel, I. T., Guilherme, M. R., Vidotti, G. J., Rubira, A. F., & Muniz, E. C. (2009). Reaction of glycidyl methacrylate at the hydroxyl and carboxylic groups of poly (vinyl alcohol) and poly (acrylic acid): is this reaction mechanism still unclear? *The Journal of Organic Chemistry*, 74(10), 3750-3757.
- Rol, F., Belgacem, M. N., Gandini, A., & Bras, J. (2019). Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Progress in Polymer Science*, 88, 241-264.
- Simon, N., & Schulte, M. L. (2017). En finir avec la pollution plastique mondiale : les arguments en faveur d'une convention internationale. Repéré à https://ma.boell.org/sites/default/files/stopping_global_plastic_pollution_french_5final.pdf
- Šoltýs, A., Hronský, V., Šmídová, N., Olčák, D., Ivanič, F., & Chodák, I. (2019). Solid-state ¹H and ¹³C NMR of corn starch plasticized with glycerol and urea. *European Polymer Journal*, 117, 19-27.
- Syverud, K., Xhanari, K., Chinga-Carrasco, G., Yu, Y., & Stenius, P. (2011). Films made of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(2), 773-782.
- Tedeschi, G., Guzman-Puyol, S., Paul, U. C., Barthel, M. J., Goldoni, L., Caputo, G., Ceseracciu, L., Athanassiou, A., Heredia-Guerrero, J. A. (2018). Thermoplastic cellulose acetate oleate films with high barrier properties and ductile behaviour. *Chemical Engineering Journal*, 348, 840-849.
- Tong, R., Chen, G., Tian, J., & He, M. (2020). Highly transparent, weakly hydrophilic and biodegradable cellulose film for flexible electroluminescent devices. *Carbohydrate Polymers*, 227, 115366.
- Xhanari, K., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Paso, K., & Stenius, P. (2011). Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants. *Cellulose*, 18(2), 257-270.

Chapitre 5 - Article scientifique II

5.1 Avant-Propos

L'article scientifique II, présenté dans ce chapitre a pour titre « Making security glazing from modified TEMPO oxidized nanofibers and poly vinylbutyral ». Dans le chapitre précédent, on a sélectionné les conditions optimales de la modification des nanofibrilles de cellulose pour synthétiser des films NFC transparents, flexibles et moins hydrophiles. Cet article s'inscrit dans la continuité du premier article. Il présente la préparation des vitrages feuillettés avec des intercalaires composites de poly (vinyl butyral) (PVB) renforcé avec des teneurs en NFC modifiées de 40, 50 et 70% en masse. Après, ces vitrages feuillettés ont été caractérisés pars des essais statiques et dynamiques à basse vitesse. Ce travail fait l'objet d'une soumission dans le journal scientifique *Cellulose*.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont présentés ci-dessous dans l'ordre :

Mariem Lassoued, B.Ing

Étudiante à la maîtrise en science et génies des matériaux lignocellulosiques.

Institut d’Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,
G9A 5H7.

Courriel : Mariem.Lassoued@uqtr.ca

Eric Loranger, Ph.D.

Directeur de recherche pour la maîtrise et auteur pour la correspondance.

Institut d’Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,
G9A 5H7.

Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Frank Crispino, Ph.D.

Co-Directeur pour la maîtrise.

Laboratoire de recherche en criminalistique, Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Frank.Crispino@uqtr.ca

Contribution des auteurs : Mme Lassoued est l'auteur principal de cet article. Elle a réalisé les expériences et a rédigé l'article. M. Loranger est le directeur de cette recherche et M. Crispino est le co-directeur. Tous deux ont participé aux corrections du manuscrit et aide à l'interprétation des résultats.

5.2 Résumé

Le vitrage de sécurité est un type de vitrage feuilletté qui tient ensemble lorsqu'il est brisé, en raison de la présence d'un intercalaire généralement en polyvinylbutyral (PVB). Il est largement utilisé dans les applications industrielles où le vitrage pourrait tomber, ou devenir un projectile pour éviter de graves blessures aux humains après un impact avec un objet étranger. Pour remplacer le polymère conventionnel actuellement utilisé dans l'industrie de vitrage, notamment le PVB, on a développé une nanofibrille de cellulose modifiée (NFC) par greffage de poly (méthacrylate de glycidyle) avec addition de glycérol. Cette modification a amélioré les performances des NFC pures ainsi que leur compatibilité avec le polymère non polaire PVB. Par conséquent, cette étude rapporte la préparation et la caractérisation de vitrages feuillettés avec des composites de PVB /NFC modifiée. Premièrement, des films composites renforcés par 40, 50 et 70 % en poids de NFC modifiée sont synthétisés par la méthode d'assemblage couche par couche. Les composites sont très transparents (jusqu'à 93% de transmission de la lumière) avec un caractère léger intéressant (jusqu'à 18,72% de perte de poids) par rapport à l'intercalaire PVB uniquement. Ces intercalaires composites ont été ensuite assemblés entre deux vitres de dimension ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) par la méthode de pressage à chaud. Puis, les vitrages feuillettés sont caractérisés par une charge d'impact quasi statique, le test de flexion en trois points. Les courbes force-déplacement obtenues montrent des résultats mécaniques intéressants pour les vitrages laminés avec 40 et 50% de NFC modifiée. Après, des tests d'impact dynamique

ont été réalisés sur des vitrages des dimensions supérieures ($30 \times 30 \text{ cm}^2$) afin de mesurer la capacité d'absorption d'énergie et la force d'impact maximale. Lors de nos tests, le vitrage feuilleté réalisé avec un intercalaire renforcé à 40% NFC présente les propriétés d'impact les plus élevées avec une force maximale à la rupture de 36 270 N et 24,81 J d'énergie absorbée. Cette étude a montré que la NFC modifiée est une alternative plus légère et plus respectueuse de l'environnement pour les vitrages feuilletés.

5.3 Abstract

Safety glazing is a type of laminated glazing that holds together when shattered, due to the presence of an interlayer usually made of polyvinyl butyral (PVB). It is widely used in industrial application where the glazing could fall, or become a projectile to avoid serious injuries to humans after an impact with a foreign object. To replace the PVB, we have developed a modified cellulose nanofibers (NFC) by grafting poly (glycidyl methacrylate) with glycerol addition. This modification has improved the NFC pure performance as well as their compatibility with polar polymers. Therefore, this study reports the preparation and characterization of laminated glazing with composites of PVB reinforced with 40, 50 and 70% by weight of modified NFC. Composites interlayers are very transparent (up to 93% light transmission) with an interesting light character (up to 18.72 % weight loss) in comparison to a PVB interlayer only. The chosen laminated glazing have been characterized by quasi-static (three-point bending) and dynamic impact loading (drop weight test). The quasi-static show the force-displacement curves of glazing while the dynamic testing give the energy absorption capability and maximum impact force. In our testing, the glazing with modified NFC have shown increased mechanical properties. Moreover, the laminated glazing made with an interlayer reinforced with 40% NFC exhibits the highest impact properties with a maximum force at break of 36 270 N and 24.81 J of absorbed energy. This study has shown that the modified NFC is indeed a lighter and environment-friendlier alternative for laminated glazing.

5.4 Introduction

In recent years, the total number of natural disasters, road accidents, and violent protests has globally increased. As a result, the demand for safety and bulletproof glazing is raising (Martín et al. 2020). Once usually used for car windshields (Gao et al. 2019) and special

needs in structural elements of some buildings (Pariafsai et al. 2016), such glazing is now also of interest for more common needs as glass facade windows of supermarkets or administrative buildings (authorities and services, precincts, etc.). Laminated glass is composed of at least two glass sheets, with a transparent plastic film in between, but many more are required for bulletproofing. In the fabrication process, the glass panels are being bonded under pressure to the interlayer into an autoclave thanks to the chemical link between silanol groups (glass) and hydroxyl groups (polymer) (Galuppi et al. 2014). Thus in case of an event, the cracked fragments are kept glued to the interlayer, minimizing potential glass projections, maximizing the glazing resistance and security (Maury et al. 2019) (Figure 5.1)

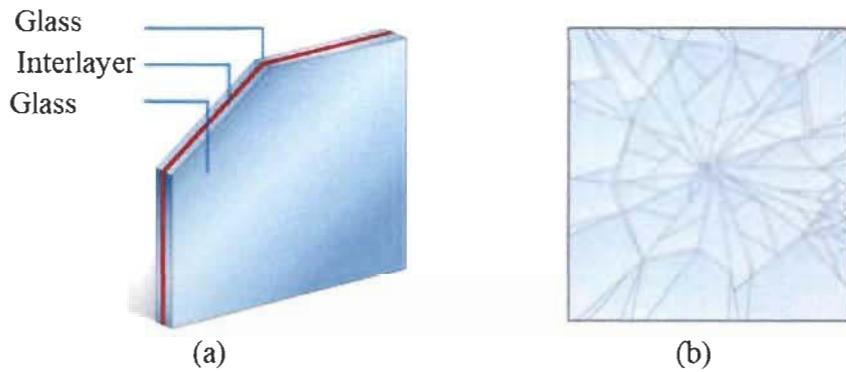


Figure 5.1 Laminated glazing (a) normal, (b) broken

Several types of polymers are used in security and bulletproof glazing such as polyvinyl butyral (PVB), ethylene–vinyl acetate (EVA), ionomers, polycarbonate and thermoplastic polyurethane (TPU) (Martín et al. 2020). Usually, the choice of an interlayer differs from the requirement of each application. Nowadays, PVB is the most commonly used polymer in laminated safety glass especially as interlayer in car windshields and facades (Gao et al. 2019, Grethe et al. 2018, Huang et al. 2018). However, this polymeric material is a non-biodegradable, expensive, and petroleum-based thermoplastic (Cha et al. 1998). Thickness, hence weight of such laminated glazing is also a disadvantage, with the increasing demand for fuel economy and gas emission control improvement. Indeed, there is a great deal of interest in reducing any weight to improve the performance of aircraft and vehicle (Government of Canada. 2018 ; Immarigeon et al. 1995; Joost and William J. 2012). Taking

cars as an example, 12–15 % of the energy in the fuel is lost to move the car forward (Joost and William J. 2012).

The idea behind our study is to introduce cost-effective, renewable and wood-based interlayers with competitive mechanical properties in such glazing. Recently, we have successfully synthesized a composite of polyvinyl butyral reinforced with modified (Lassoued et al. 2020) and unmodified (Maury et al. 2019) TEMPO oxidized nanofibers (NFC). The synthesized composite with pure NFC (Maury et al. 2019) has shown increased mechanical characteristics, showing potential applications for safety and bulletproof glazing. However, while being satisfactory in light transmission, the optical quality had to be upgraded. This paper is in the continuity of our previous work, addressing this issue through finding a more efficient glazing process. Our solution is to chemically modify the cellulose nanofibers by in situ polymerization using glycidyl methacrylate as a monomer followed by the addition of a plasticizer, glycerol. This key step allows the synthesis of flexible and more hydrophobic NFCs films, thus increasing their compatibility with polar polymer matrices and the transparency of the resulting composites. Furthermore, the addition of modified cellulose nanofibres as reinforcing agents in the polymer composite provides an improvement in the absorbed energy and the elongation at break compared to an interlayer of PVB alone. In this article, laminated glazing samples made with different combinations of glass sheets, PVB and modified NFC mixes as interlayer are tested. The characterization of their behavior is carried out under static stresses, flexion tests, and dynamic stresses, drop weight testing.

5.5 Experimental

5.5.1 Materials

The 4-acetamido-2, 2, 6, 6 tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) oxidized cellulosic nanofibres, as a NFC gel at 3.3% in weight, is produced through selective oxidation with a TEMPO catalyst and sonication treatments of a bleached Kraft pulp of resinous wood (Loranger et al. 2011; Paquin et al. 2013; Rattaz et al. 2011). The NFCs obtained has a carboxyl content of 1700 mmol / kg. PVB used is a copolymer of vinyl butyral-co-vinyl, alcohol-co-vinyl acetate with a molecular weight of 50000 to 80000 and was supplied by Sigma-Aldrich™ (Canada). Glycidyl methacrylate (GMA, 97 %,) and glycerol (99%) were

purchased from Sigma-Aldrich™ (Canada). Ethanol (Ethyl alcohol anhydrous) was obtained from Greenfield Global™ (Canada). Chemicals are used as received without further purification. Clear glasses intended for residential interior and exterior doors or windows (thickness of 6 mm) are used for the glazing. The glass sheets dimensions are ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) for flexion testing (labelled as of type C) and $30 \times 30 \text{ cm}^2$ for drop weight testing (labelled as of type D).

5.5.2 Preparation of the interlayers

The preparation of modified NFC films is carried out based on our previous work (Lassoued et al. 2020). Firstly, a transparent and aqueous solution of pure NFC is obtained after centrifuge NFC gel at 13 000 rpm for 15 minutes and reconcentration under vacuum evaporation (1% in weight solution). Subsequently, under a nitrogen atmosphere, 0.1728 g of ammonium persulfate (APS) is added into 7 g of NFC in water for 1 hour. Then 16.15 g of Glycidyl methacrylate (GMA) is added at 40°C. The mixture is continuously stirred for 48 hours to complete the grafting reaction. Finally, 1.9 ml of glycerol, as a plasticizer, is added at 70°C for 24 hours.

PVB/NFC sandwich composites are synthesized by using the coating methodology reported in previous work of our group (Lassoued et al. 2020; Maury et al. 2019). In a mold, with a dimension of ($20 \times 20 \text{ cm}^2$) to prepare 4 glasses sheets of ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) and ($40 \times 40 \text{ cm}^2$) to prepare 1 glass sheets of ($30 \times 30 \text{ cm}^2$), the modified NFC solution is poured onto an already dried PVB film synthesized with half of the total mass of PVB for the sample. After 48 hours, the remaining amount of PVB is added, producing a sandwich-like composite. The composition of NFC/PVB interlayers $20 \times 20 \text{ cm}^2$ and $40 \times 40 \text{ cm}^2$ is illustrated in Table 5.1.

5.5.3 Manufacture of laminated glazing

Glazing are assembled using the hot-pressing method as optimised by Maury et al. (2019). During the lamination process, the interlayers are placed between two sheets of glazing and then subjected to a pressure of 2 bars for 30 minutes at 110 °C. After pressing, the glazing are let to cool down at room temperature before any characterization or extensive manipulations

Table 5.1 The compositions of NFC/PVB interlayers 20 × 20cm² and 40 × 40 cm²

	Samples	PVB (g)	NFC (g)	Mass fraction of NFC (%)
Interlayers 20 × 20cm ²	C1	20	0	0
	C2	12	8	40
	C3	10	10	50
	C4	6	14	70
Interlayers 40 × 40 cm ²	D1	40	0	0
	D2	24	16	40
	D3	20	20	50

5.5.4 Characterization

5.5.4.1 Optical properties

Light transmission of films and glazing is measured by a Tint Meter Inspector Model 200™, manufactured by Laser Labs, Inc.™ of Scituate, Massachusetts. It is commonly used by Canadian police forces to measure the total amount of Visual Light Transmission through a car window and any coatings (tint film) on that window. While only part of the optical properties, light transmission is neither less an important component of the glazing transparency. As the main goal of this study was to assess if the new synthesis path was not downgrading light transmission of our former research, while observing a better transparency (aka refractive property) of our synthesis, no other optical qualities are quantified.

5.5.4.2 Thickness

A Lhomargy™ micrometre is used for measuring the thickness of the test specimen to an incremental discrimination of 0.01 mm.

5.5.4.3 Scanning electron microscopy (SEM)

A JEOL JSM T300™ scanning electron microscopy is used for SEM imaging. An acceleration voltage of 5 KV and 2500x magnification is performed to observe the morphology of the cross-section of the samples. All samples are deposited on a steel plate and coated with a mix of gold and platinum.

5.5.4.4 Three-point bending

The flexural strength of laminated glass samples is determined by three-point bending tests using universal testing machine (Instron 4201TM) equipped with a 5000 N compression load cell. Dimensions and conditions for performing tests used are following the ASTM D790-03 specific to laminated glazing. The loading model is presented in Figure 5.2. The specimens are placed on two supports then the loading nose is applied to the center of the beam until failure. Three glass plates for each type of interlayer were tested or measured once and the results presented are the means, min and max of each of these measurements.

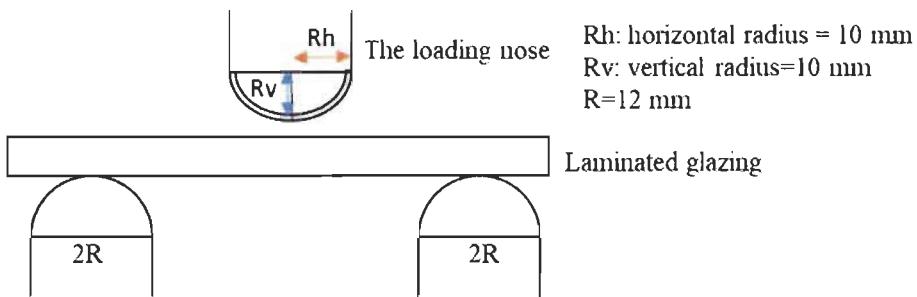


Figure 5.2 Loading model for three-point bending tests according to ASTM D790-03

5.5.4.5 Drop Weight Test

The impact tests are carried out using a CEAST 9350TM-drop weight with a load cell of 45 KN. This test characterizes the impact resistance of materials under dynamic stress by measuring its impact force resistance and energy absorption capacity. By dropping a mass of 25.47 kg and an impactor diameter of 10 mm at a speed in the order of 4.21 m/s, the energy delivered by the latter on the glazing is 226 J. This value was determined as a target by Maury et al. (2019).

5.6 Results and discussion

5.6.1 Optical and structural properties

While being a qualitative measurement and not the main goal of this project, photographs of figure 5.3 (left) support that the proposed composites, even at 50% NFC, have a similar transparency than NFC film alone. This is shown by the clear readability of the various

texts which are readable through the composite. It is, nevertheless acknowledged that a small and very light yellow tint is noticeable for all NFC films in comparison to the PVB only film, that would require further research to assess this chromatic shift, its operative repercussion, if not its correction. Table 5.2 shows that the interlayers obtained in our project present light transmission values (90- 93%) similar to PVB (C1).

Table 5.2 Characteristic of films and laminated glazing (10 × 10 cm²)

Samples (% NFC) n*=3	Interlayers properties			Glazing properties				
	Surface density (kg/m ²)	Thickness (mm)	Light Transmission (%)	Load (N)	Young's modulus E (MPa)	Extension (mm)	Energy at Break (J)	Light Transmission (%)
C1 (0%NFC)	0.45 ± 0.02	0.45 ± 0.006	93	3430,50 ± 721.76	1.93 ± 0.35	3.57 ± 0.16	1.57 ± 0.65	85
C2 (40%NFC)	0.41 ± 0.04	0.25 ± 0.006	93	3907.00 ± 618.00	2.01 ± 0.10	3.82 ± 0.10	1.82 ± 0.20	80
C3 (50%NFC)	0.38 ± 0.04	0.30 ± 0.006	93	3385.00 ± 94.00	2.09 ± 0.15	3.93 ± 0.09	1.80 ± 0.06	78
C4 (70%NFC)	0.36 ± 0.03	0.35 ± 0.006	90	2997.50 ± 118.00	1.80 ± 0.44	3.61 ± 0.11	1.31 ± 0.06	75

*: Number of glass plates tested

Even if the fabrication process involves layer-by-layer methodology (Lassoued et al. 2020 ; Maury et al. 2019), the allegedly synthesized sandwich interlayers are found to be a single pliable and stretchable layer. Figure 5.3 right shows the SEM micrographs of the cross-section of PVB, modified NFC and nanocomposite NFC/PVB. From this figure, it is virtually impossible to discern the layers. Indeed, the morphology of the multilayer composite appears as a single homogeneous layer. Contrary to being inert, the modified NFC seems to penetrate deeply the already dry PVB film found on the bottom. In the second part of the casting, the pouring of the PVB solution on the now dried modified NFC film seems to also exhibit the same behaviour. This phenomenon can be explained by the increased compatibility between the PVB polymer and the modified NFC. The absence of voids, fiber fractures, and a pullout in SEM micrographs seem to confirm our hypothesis and could be reported as an effective interfacial adhesion in biocomposites as described by Ahmed Khan et al. (2018). Further, these observations are also accountable in the thickness reduction of the composite, each time a fraction of the PVB is replaced by the modified NFC.

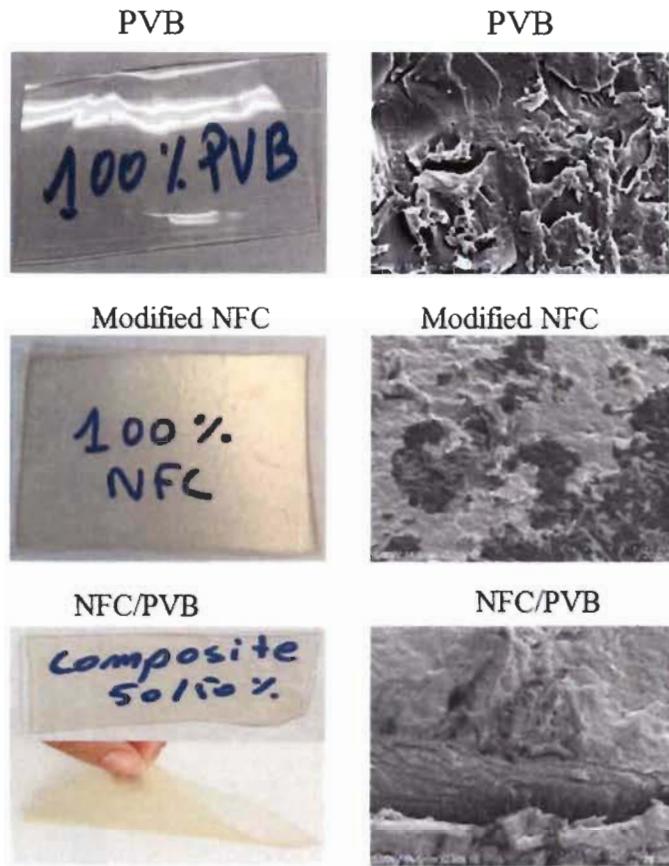


Figure 5.3 Films photography (left) and cross-section micrographs (right) of PVB, modified NFC and NFC/PVB interlayers (C3, 50% NFC)

Light transmission of the latter is also measured 3 times, showing no variation (Table 5.2). Interestingly, Figure 5.4 presents the light transmission of the glazing as a function of the thickness of the interlayers. First of all, the achieved results are very promising and fulfill the requirements of the American Standard Safety Code about the minimum light transmission of automobile windshields (70%) (LaMotte et al. 2000). Secondly, the best light transmission value is still obtained with a PVB interlayer alone (85%). Nevertheless, the light transmission of composites reinforced with 40 and 50% NFC remains relatively close to that of PVB, at 80 and 78% respectively. The slight decrease, in comparison to the intercalary alone, in general light transmission of composites is most likely attributed to our hot-pressing methodology. It is well known that heat further increase the yellowing of NFC interlayers (Enayati et al. 2016) and might also affect negatively PVB. Despite the

yellowing, our result show that by limiting the thickness of the NFC composites, an improved optical quality of the glazing can be achieved.

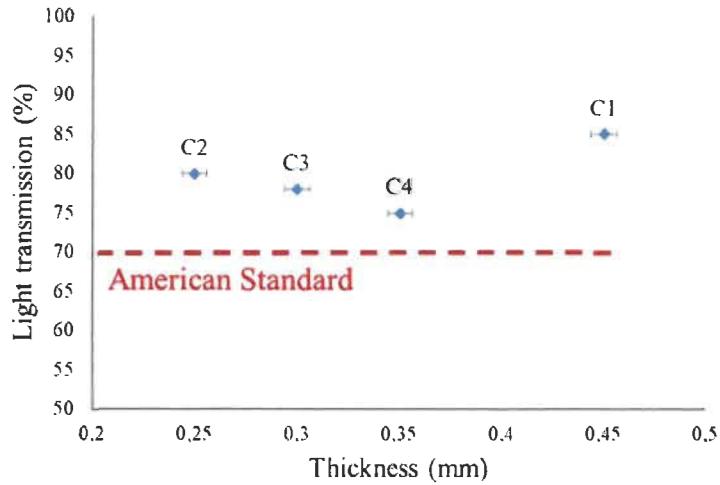


Figure 5.4 Light transmission as function of interlayers thickness for C1 (0%NFC), C2 (40%NFC), C3 (50%NFC) and C4 (70%NFC)

5.6.2 Flexural properties of laminated glazing

While Figure 5.4 shows that better optical properties could be achieved if the thickness is minimized, the limiting factor of such reduction is, of course, the mechanical properties (Figure 5.5). As for the optical properties, a qualitative appreciation can be achieved of the glazing. Figure 5.5 (A) shows that after fragmentation of the glass, the interlayer does retain the glass pieces, thus avoiding potential fragments projection. This also gives the glazing residual rigidity, guaranteeing the stability of its implementation and ensuring the retention of the impact body.

To quantify the glazing properties, three-point bending load-extension curves are shown in Figure 5.5 (B) for all the composites. These curves show a practically linear and elastic behavior until failure. Indeed, the combination of the viscoelastic properties of the polymer film and the fragile nature of glass, gives laminated glazing new mechanical characteristics. With the exception of the composite C4, composites reinforced with modified NFC (C2 and C3) show an improvement in extension over PVB. Overall, the C2 composite (40% NFC) represents the highest increases in maximum load with an average of 3907 N while PVB reaches only an average of 3430 N (14% increase).

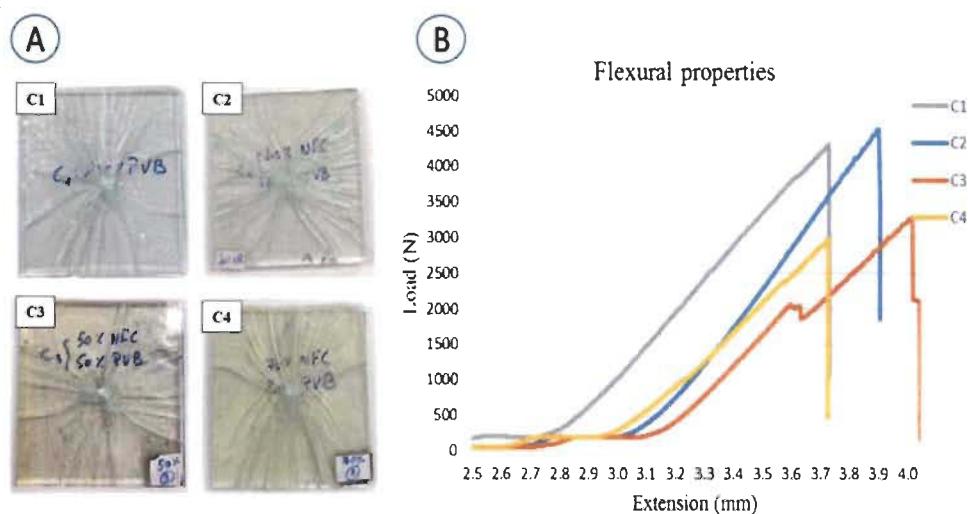


Figure 5.5 A) Laminated glazing photographs after testing and B) three-point bending load-extension curves

Young's modulus and extension values increase as the amount of NFC incorporation increases up to 50% (C3), but further addition of NFC (70%) shows a slight decrease in the mechanical properties of the laminated glazing. However, even if the maximum load value is the lowest of all composites, the extension of C4 (3.61 mm) is still close to that of PVB (3.57 mm). By being slightly increased or similar, Young's modulus values show that the structural properties of our multilayer's films are similar to a single component film such as PVB. For security glazing, the load and extension are indeed of importance but the absorbed energy at break also. Composites reinforced with modified 40% NFC (C2) and 50% NFC (C3) exhibit the best absorbed energy values with 1.82 J and 1.80 J respectively ; while the PVB interlayer absorbs only 1.57 J, (16% and 15% increase). The composite C4 (70% NFC) shows even less performances compared to other composites with a value of the absorbed energy in the order of 1.31 J.

In addition to the good mechanical properties, interlayers composites present an interesting light character. As shown in Figure 5.6, for a same area (20 cm^2), the calculated weight of the interlayers in the glazing decreases as the amount of NFC increases in the composite. Indeed, the addition of NFC causes a weight loss of up to 19% (C4) compared to a PVB interlayer only. Composites C2 and C3 exhibit as well a significant weight loss in the order of 7 and 13% respectively. This property is very interesting especially in applications where

lightness must be associated with good mechanical properties such as the transport industry. Indeed, studies have shown that a 10% reduction in vehicle weight contributes to an 8% reduction in carbon dioxide (CO_2) emissions (Joost and William J. 2012). Figure 5.6 also shows that thickness does not exhibit a linear trend with decreasing NFC content. C2, composed of 60%PVB and 40%NFC gives the smallest overall thickness and his 44% less than PVB alone and 17% than the C3 composite. This result is in direct relation to the results of C2 in the three-point bending test and further emphasize that an optimal structure could be achieved. Composite C2 clearly exhibit the best overall performance in static testing.

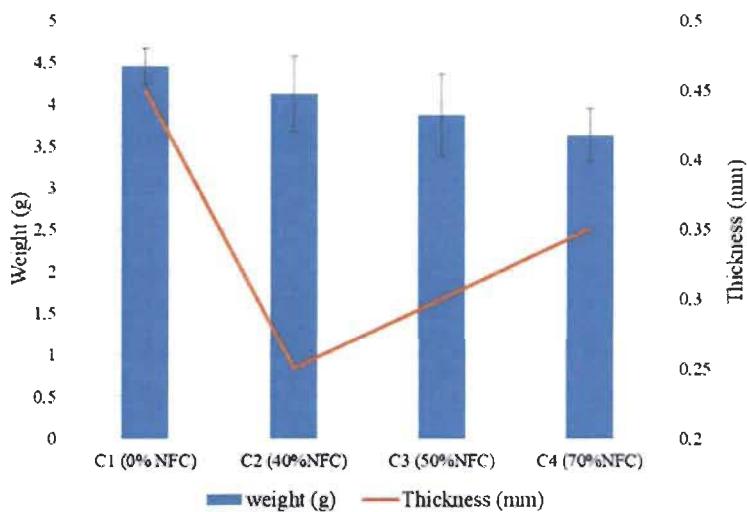


Figure 5.6 Calculated weight and thickness of the intercalary composites in a $(10 \times 10 \text{ cm}^2)$ glazing

5.6.3 Drop weight test of laminated glazing

The laminated glazing tested in this part are D1 (100% PVB), D2 (40% NFC) and D3 (50% NFC), D standing for bigger size glazing samples ($30 \times 30 \text{ cm}^2$) equivalent to the best candidates obtained from the three-point bending test. To make a precise comparison between the materials, graphs of the temporal evolution of force and energy are presented in Figure 5.7. In addition, the measurable values obtained from this test are summarized in Table 5.3.

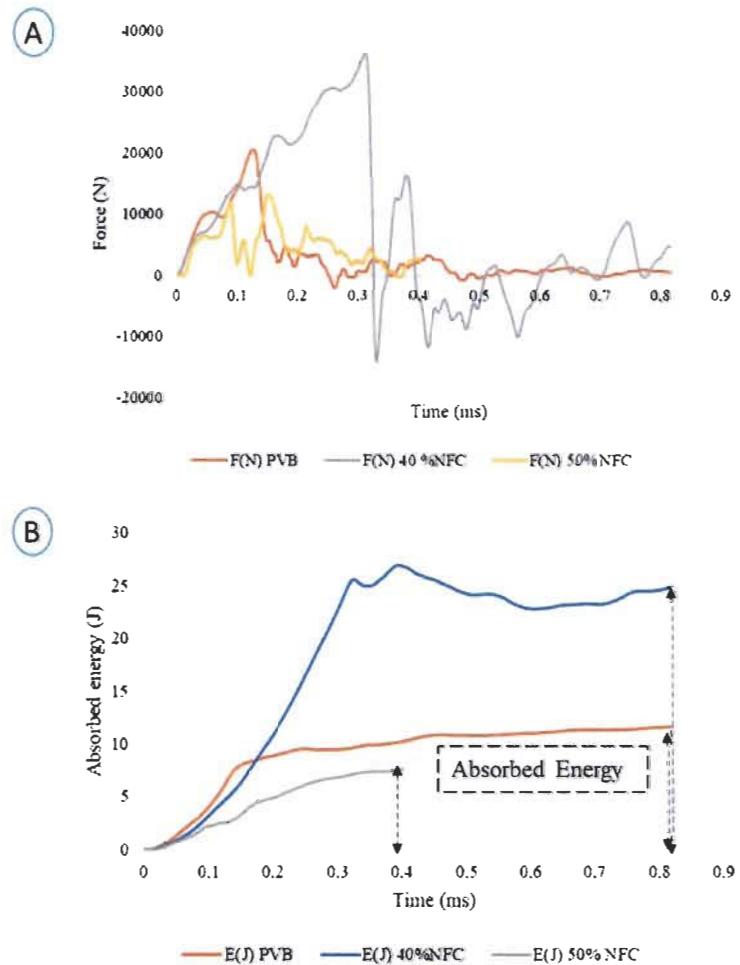


Figure 5.7 (A) Impact force-time responses and (B) Absorbed energy-time responses of D1 (100 % PVB), D2 (40 % NFC) and D3 (50 % NFC)

Table 5.3 Summary of the maximum value of the drop weight testing

	Maximum Impact Force IF (N)	Maximum Impact Energy EI (J)	Maximum Absorbed Energy Ea (J)	Ea/EI ratio	Response Time (ms)
D1 (0%NFC)	20 529	14.83	14.83	1	0.13
D2 (40%NFC)	36 270	26.87	24.81	0.92	0.31
D3 (50%NFC)	11 304	7.63	7.63	1	0.09

Due to the mechanic break needed to get the values on each single D specimen, only one measure is possible. The current measures should then be taken with caution, but seem to tend in the right direction. Indeed, as expected from the static testing, the glazing laminated with composite D2 (40% NFC) still exhibits the best dynamic impact properties. Indeed, the required force to break the D1 glazing (100 % PVB) is only 20 529 N while D2 glazing (40 % NFC) reaches 36 270 N, an increase of 77 % (Table 5.3). As in the static testing, D3 glazing (50% of NFC) shows the lowest properties with a maximum force value not exceeding 12 000 N. However, the value is now about half of the PVB glazing, which does support the greater importance of a good interfacial adhesion at higher speed. With regard to the impact energy (the maximum value reached, Figure 5.7(B)), the composite reinforced with 40% NFC also shows better results with a value of 26.87 J. It has a gain of energy of 12.04 J compared to interlayer 100% PVB alone (14.83 J, 81% increase). The energy absorbing capacity of glazing laminated with D2 (40% NFC) is quite high (24.81 J) and attractive for many applications, especially in the automotive and construction industries. In our past experiments, the maximum impact energy or the maximum absorbed energy is the governing factor at high impact speed and is of most significance. Another parameter to assess impact resistance is E_a/EI ratio. According to Kannivel et al. (2020), the lower the E_a/EI ratio, the better the impact resistance of the material. In our case, the laminated glazing with D2 has the minimum value E_a/EI of 0.92 (Table 5.3). For the other samples D1 and D3, the values of E_a and EI are the same ($E_a/EI=1$) as shown in Figure 5.7 (B).

The Impact force-time curves of samples (Figure 5.7 (A)) show two main peaks when the mass impacts the laminated glazing. The first common peak at about 0.05 ms is attributable to the perforation of the first layer of glass. Afterwards, the samples show different aspects depending on the behavior of the intercalary when it deforms on impact. For example, for sample D2 (40% NFC) additional bumps occurs before the maximum was reached. We also notice that sometimes the impact force does not return to zero, this due to the viscoelastic behavior of the interlayers, which creates a delay in the impactor rebound. The delamination onset is detected by a sharp load drop, followed by violent oscillations as reported by Davies et al. (2004). This event corresponds to a well-determined response time value. The high value of D2 response time (0.31 ms) is an indication of the slow

passage of the impactor due to the correct arrangement of the composite and fiber-matrix compatibility.

In the end, the static testing (Figure 5.5B) and the dynamic testing (Figure 5.7) are clearly showing that composite 2 (C2, D2) is superior to PVB in many physical properties with only a slight decrease in light transmission.

5.7 Conclusions

1. We successfully synthesized a laminated glazing using transparent and lighter biocomposite interlayers. Flexural and impact strengths of these laminated glazing were evaluated.
2. The interlayers composites reinforced with modified NFC (NFC/PVB) demonstrate high light transmission values (optimal 93%), a consequence of a better polymer (PVB)-NFC compatibility. This property is maintained even when these biocomposites are assembled between two sheets of glass ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) and the light transmittance values of glazing laminated with C2, 40% NFC (80%) and C3, 50% NFC (78%) remain close to that of PVB alone (85%).
3. The addition of cellulose nanofibers reduces the thickness and the weight of the intercalary by up to 44% and 7% respectively for C2 (40% NFC) compared to PVB alone. Static testing (three-point bend) reveals that the glazing laminated with 40% and 50% reinforced composite interlayer have respectively 7% and 10% higher extension compared to interlayer of PVB alone. Glazing laminated with 40% NFC/60%PVB presents the highest load value (3907N).
4. Under dynamic testing (drop weight), candidates C2 (40% NFC) and C3 (50% NFC) were then measured with our control (100% PVB) under an impact test of 226 J. The results obtained with the laminated glazing with biocomposite interlayer reinforced with 40% of NFC are very promising with the highest values in terms of strength and energy. The absorption energy capability and the impact force have increased 67 % and 77% respectively compared to PVB interlayer, which made it potentially applicable as an interlayer in security glazing.
5. Further research are underway to confirm the mechanical properties and study optical ones.

5.8 Acknowledgments

The research work was supported financially by the Mathematics of Information Technology and Complex Systems (MITACS NCE) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

5.9 References

- ASTM Standards: D790. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. http://mahshahr.aut.ac.ir/lib/exe/fetch.php?media=labs:astm_d790.pdf.
- Cha, Y. J., Lee, C. H., & Choe, S. (1998). Morphology and mechanical properties of nylon 6 toughened with waste poly (vinyl butyral) film. *Journal of applied polymer science*. 67(9), p.1531-1540.
- Davies, G. A. O., & Olsson, R. (2004). Impact on composite structures. *The Aeronautical Journal*. 108(1089), p.541-563.
- Gao, W., Wang, R., Chen, S., & Zang, M. (2019). An intrinsic cohesive zone approach for impact failure of windshield laminated glass subjected to a pedestrian headform. *International Journal of Impact Engineering*. 126, p.147-159.
- Enayati, M. S., Behzad, T., Sajkiewicz, P., Bagheri, R., Ghasemi-Mobarakeh, L., Łojkowski, W., Z. Pahlevanneshan, Z., & Ahmadi, M. (2016). Crystallinity study of electrospun poly (vinyl alcohol) nanofibers: effect of electrospinning, filler incorporation, and heat treatment. *Iranian Polymer Journal*, 25(7), p.647-659.
- Grethe, T., Schwarz-Pfeiffer, A., Grassmann, C., Engelhardt, E., Feld, S., Guo, F., De Vrieze, M., & Mahltig, B. (2018). Polyvinylbutyral (PVB) coatings for optical modification of textile substrates. *Polymer Research*. p.36-45.
- Government of Canada. (2018). Vehicle weight. Web site. <https://www.nrcan.gc.ca/energy/efficiency/energy-efficiency-transportation-and-alternative-fuels/choosing-right-vehicle/tips-buying-fuel-efficient-vehicle/factors-affect-fuel-efficiency/vehicle-weight/21024>. Accessed 20 October 2020.

- Galuppi, L., & Royer-Carfagni, G. (2014). Enhanced effective thickness of multi-layered laminated glass. Composites Part B: Engineering. 64, p.202-213.
- Huang, X., Lin, Y., & Fang, G. (2018). Thermal properties of polyvinyl butyral/graphene composites as encapsulation materials for solar cells. Solar Energy. 161, p.187-193.
- Immarigeon, J. P., Holt, R. T., Koul, A. K., Zhao, L., Wallace, W., & Beddoes, J. C. (1995). Lightweight materials for aircraft applications. Materials characterization. 35(1), p.41-67.
- Joost, W. J. (2012). Reducing vehicle weight and improving US energy efficiency using integrated computational materials engineering. Jom. 64(9), p.1032-1038.
- Kannivel, S., Subramanian, H., Arumugam, V., & Dhakal, H. N. (2020). Low-Velocity Impact Induced Damage Evaluation and Its Influence on the Residual Flexural Behavior of Glass/Epoxy Laminates Hybridized with Glass Fillers. Journal of Composites Science. 4(3): p. 99.
- Khan, B. A., Na, H., Chevali, V., Warner, P., Zhu, J., & Wang, H. (2018). Glycidyl methacrylate-compatibilized poly (lactic acid)/hemp hurd biocomposites: Processing, crystallization, and thermo-mechanical response. Journal of Materials Science & Technology. 34(2), p.387-397.
- Lassoued, M., Crispino, F., & Loranger, É. (2020). Design and synthesis of transparent and flexible nanofibrillated cellulose films to replace petroleum-based polymers. Carbohydrate Polymers (under final review).
- Loranger, É., Paquin, M., Daneault, C., & Chabot, B. (2011). Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor. Chemical Engineering Journal. 178, p.359-365.
- LaMotte, J., Ridder Iii, W., Yeung, K., & De Land, P. (2000). Effect of aftermarket automobile window tinting films on driver vision. Human Factors. 42(2), p.327-336.
- Martín, M., Centelles, X., Solé, A., Barreneche, C., Fernández, A. I., & Cabeza, L. F. (2020). Polymeric interlayer materials for laminated glass: A review. Construction and Building Materials. 230, p.116897.

Maury, C., Crispino, F., & Loranger, É. (2019). Preliminary Study of Laminated Glass with Nanocellulose and Poly (vinyl butyral) for Safety Glazing. *BioResources*. 14(2), p.4157-4170.

Pariafsai, Fatemeh. (2016). A review of design considerations in glass buildings. *Frontiers of Architectural Research*. 5(2), p.171-193.

Paquin, M., Loranger, É., Hannaux, V., Chabot, B., & Daneault, C. (2013). The use of Weissler method for scale-up a Kraft pulp oxidation by TEMPO-mediated system from a batch mode to a continuous flow-through sonoreactor. *Ultrasonics Sonochemistry*. 20(1), p.103-108.

Rattaz, A., Mishra, S. P., Chabot, B., & Daneault, C. (2011). Cellulose nanofibres by sonocatalysed-TEMPO-oxidation. *Cellulose*. 18(3), p.585-593.

Chapitre 6 - Conclusions et perspectives

Les biocomposites sont apparus comme un choix prospectif pour les secteurs de l'énergie, de l'automobile et de la construction en raison de leur recyclabilité, de leur résistance aux chocs élevée, de leur légèreté et de leur coût relativement faible tout en alliant souvent une empreinte environnementale moindre.

Ce travail portait sur la fabrication et l'étude des composites multicouches à nanorenforts biosourcés de type nanofibrilles de cellulose (NFC) et sur l'utilisation de ces composites comme des intercalaires dans les vitrages feuilletés. L'étude réalisée s'est articulée autour de deux objectifs principaux ; (1) produire un film NFC modifié avec des hautes performances et (2) appliquer ce film dans la mise en œuvre d'un biocomposite à base de polyvinyl butyral (PVB) applicable en vitrages de sécurité et pare-balles.

Le premier objectif a été atteint suite à la modification chimique de la surface des NFCs par polymérisation *in situ* du glycidyle méthacrylate (GMA) comme monomère suivi par l'ajout de plastifiant, glycérol. L'optimisation de cette modification par un plan d'expérience a montré la possibilité de synthétiser une série des films de NFC avec des propriétés intéressantes. Tenant compte de notre application visée, les vitrages feuilletés, nous avons sélectionné les conditions optimales pour la synthèse d'un film NFC flexible, transparent, moins hydrophile et ayant une bonne capacité d'absorption d'énergie en cas de rupture.

Une fois ce film de NFC modifié fabriqué, celui-ci a été utilisé dans la synthèse d'un composite biosourcé multicouche avec le polyvinyl butyral. En effet, le bionanocomposite (NFC/PVB) avait démontré des caractéristiques mécaniques intéressantes qui le rendait potentiellement applicable comme un intercalaire dans les vitrages de sécurité et pare-balle. Par conséquent, l'étude du comportement réel de cet intercalaire dans les vitrages de sécurité a été entreprise.

L'assemblage des intercalaires composites entre deux feuilles de verre par pressage à chaud a diminué légèrement la qualité optique des vitrages feuilletés. La résultante fut une légère teinte jaune très claire sur les films. Néanmoins les valeurs de transmission de lumière des vitrages laminés avec 40 et 50% sont respectivement 80 et 78% et restent relativement

proches de celle de PVB (85%). Des tests supplémentaires seront nécessaires pour mieux évaluer ces propriétés optiques.

Malgré les difficultés encore présentes au niveau optique, les vitrages fabriqués ont permis de répondre à notre 2^e objectif à travers l'étude de leur comportement sous sollicitation statique et dynamique. Les tests expérimentaux à faible vitesse d'impact (flexion en trois points) ont été réalisés sur des vitrages ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) laminés avec différentes fractions pondérales (40, 50 et 70%) de NFC modifiée afin de déterminer les caractéristiques de ce matériau, notamment la résistance, la flexibilité et l'énergie absorbée à la rupture. L'ajout de nanofibrille de cellulose modifiée a permis de diminuer l'épaisseur et le poids des composites pour des résistances mécaniques équivalentes. Cette propriété est très importante, surtout dans une application dans le domaine des transports (avions, véhicules, etc.). En diminuant leurs poids structurels, ces matériaux permettront des déplacements plus optimaux, en consommant moins de carburant par exemple. Cet avantage au niveau du poids se combine avec une augmentation des valeurs de module de Young et d'extension des vitrages réalisés avec des intercalaires renforcés par 40 et 50 % des NFCs modifiées. Les premiers tests indiquent une augmentation des valeurs de l'énergie absorbée à la rupture de l'ordre de 16 et 15% respectivement par rapport à un intercalaire de PVB seul.

Le comportement des matériaux peut différer considérablement avec l'augmentation de la vitesse de l'impact. Ainsi, des tests par puits de chute (4 m/s) avec une énergie de 226 J ont été réalisés sur des vitrages ($30 \times 30 \text{ cm}^2$) laminés avec les intercalaires composites les plus prometteurs (40 et 50%). Les résultats soutiennent une amélioration nette de la résistance à l'impact et de l'énergie absorbée pour le vitrage renforcé à 40% de NFC modifiée. Ce dernier présente une force d'impact maximale et une énergie absorbée près de deux fois plus élevées par rapport à notre témoin PVB seul.

Cette étude, par l'atteinte de nos objectifs principaux, a mis en évidence que la nanofibrille de cellulose modifiée est un renfort biosourcé prometteur pour les vitrages de sécurité et pare-balle. En augmentant davantage la vitesse du projectile, on pourrait vérifier cette dernière conclusion, le pare-balle, en effectuant des essais sous tirs balistiques. C'est l'étape logique et nécessaire afin de finaliser ce projet.

Ce présent travail constitue donc une première étape de la mise en œuvre d'un protocole de fabrication des composites renforcés par des nanofibrilles de cellulose modifiées dans un objectif d'utilisation dans les vitrages de sécurité. Plusieurs perspectives s'ouvrent désormais. L'optimisation de la méthode de fabrication des composites pour obtenir une meilleure compatibilité fibre-matrice ainsi qu'une amélioration de la qualité optique des assemblages. Un autre facteur qui influe sur la transparence des films NFC est la méthode de préparation de la matière première. Une optimisation du procédé de prétraitement chimique TEMPO et du nombre de passes à travers l'homogénéisateur IKA est peut-être nécessaire. De plus, comme les films de nanofibrilles de cellulose modifiée, lorsqu'utilisés directement, ont des bonnes propriétés de transparence, flexibilité et hydrophobicité, leur utilisation en tant qu'emballages alimentaires transparents est aussi d'intérêt.

Publications reliées à la maîtrise

1. Lassoued Mariem, Frank Crispino and Éric Loranger. (2020). Design and synthesis of transparent and flexible nanofibrillated cellulose films to replace petroleum-based polymers. *Carbohydrate Polymers* (Publié).
2. Lassoued Mariem, Frank Crispino and Éric Loranger. (2020). Making security glazing from modified TEMPO oxidized nanofibers and poly vinylbutyral. *Cellulose* (Soumis en novembre 2020).

Bibliographie

Akiba, Shusaku, Kazutaka Ono, Jun Endo, Shigeki Sawamura, Tetsuya Nakashima, and Yuichi Kuroki. 2013. "Glass for chemical tempering and glass plate for display device." In.: Google Patents.

Andreozzi, L. Briccoli Bati. S., Fagone, M., Ranocchiai, G., Zulli, F. 2015. 'Weathering action on thermo-viscoelastic properties of polymer interlayers for laminated glass', Construction and Building Materials, 98 : 757-766.

Andresen, Martin, Leena-Sisko Johansson, Bjørn Steinar Tanem, and Per Stenius. 2006. 'Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose', Cellulose, 13: 665-77.

Bellmann, Cornelia. 2008. 'Surface modification by adsorption of polymers and surfactants.' in, Polymer surfaces and interfaces (Springer).

Besbes, Iskander, Manuel Rei Vilar, and Sami Boufi. 2011. 'Nanofibrillated cellulose from alfa, eucalyptus and pine fibres : preparation, characteristics and reinforcing potential', Carbohydrate polymers, 86: 1198-206.

Bideau, Benoit, Julien Bras, Seema Saini, Claude Daneault, and Eric Loranger. 2016. 'Mechanical and antibacterial properties of a nanocellulose-polypyrrole multilayer composite', Materials Science and Engineering : C, 69: 977-84.

Bouaouadja, N, M Madjoubi, M Kolli, C Bousbaa, and M Hamidouche. 2011. 'Etude des possibilités d'amélioration de la transmission optique d'un verre sodocalcique érodé par sablage'.

Boufi, Sami, and Achraf Chaker. 2016. 'Easy production of cellulose nanofibrils from corn stalk by a conventional high speed blender', Industrial Crops and Products, 93: 39-47.

Carsguide. Materials in motion : Glass. 7 Juillet 2017. <https://www.carsguide.com.au/oversteer/materials-in-motion-glass-57143>. (Consulté le 22 Octobre 2020).

- Carrot, Christian, Amine Bendaoud, Caroline Pillon, O Olabisi, and K Adewale. 2016. 'Polyvinyl Butyral.' in, *Handbook of Thermoplastics*, red. (ACRC Press).
- Cherian, Bibin Mathew, Alcides Lopes Leão, Sivoney Ferreira De Souza, Sabu Thomas, Laly A Pothan, and M Kottaisamy. 2010. 'Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion', *Carbohydrate polymers*, 81: 720-25.
- Chloé Maury, Éric Loranger, and Claude Daneault. (2016). 'Development of nanocellulose-polyvinylbutyral composites for armored glass'. SAMPE 2016 – Long Beach CA – (p. 13).
- Dufresne, Alain. 2010. 'Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals', *Molecules*, 15: 4111-28.
- Dufresne, Alain. 2013. 'Nanocellulose : a new ageless bionanomaterial', *Materials today*, 16: 220-27.
- Dufresne, Alain, Danièle Dupeyre, and Michel R Vignon. 2000. 'Cellulose microfibrils from potato tuber cells : processing and characterization of starch–cellulose microfibril composites', *Journal of applied polymer science*, 76: 2080-92.
- Faria, Marisa, Carla Vilela, Faranak Mohammadkazemi, Armando JD Silvestre, Carmen SR Freire, and Nereida Cordeiro. 2019. 'Poly (glycidyl methacrylate)/bacterial cellulose nanocomposites : Preparation, characterization and post-modification', *International journal of biological macromolecules*, 127: 618-27.
- Fujisawa, Shuji, Jiaqi Zhang, Tsuguyuki Saito, Tadahisa Iwata, and Akira Isogai. 2014. 'Cellulose nanofibrils as templates for the design of poly (l-lactide)-nucleating surfaces', *Polymer*, 55: 2937-42.
- Gao, Wei, Runhao Wang, Shunhua Chen, and Mengyan Zang. 2019. 'An intrinsic cohesive zone approach for impact failure of windshield laminated glass subjected to a pedestrian headform', *International Journal of Impact Engineering*, 126: 147-59.
- García, Araceli, Alessandro Gandini, Jalel Labidi, Naceur Belgacem, and Julien Bras. 2016. 'Industrial and crop wastes : A new source for nanocellulose biorefinery', *Industrial Crops and Products*, 93: 26-38.

- Gittleson, Forrest S, Daniel Hwang, Won-Hee Ryu, Sara M Hashmi, Jonathan Hwang, Tenghooi Goh, and André D Taylor. 2015. 'Ultrathin nanotube/nanowire electrodes by spin-spray layer-by-layer assembly : A concept for transparent energy storage', *ACS nano*, 9: 10005-17.
- Gousse, 77 C, H Chanzy, ML Cerrada, and E Fleury. 2004. 'Surface silylation of cellulose microfibrils : preparation and rheological properties', *Polymer*, 45: 1569-75.
- Grethe, Thomas, Anne Schwarz-Pfeiffer, Carsten Grassmann, Elena Engelhardt, Sophia Feld, Fangliang Guo, M De Vrieze, and B Mahltig. 2018. 'Polyvinylbutyral (PVB) coatings for optical modification of textile substrates', *Polymer Research* : 36-45.
- Hassan, Enas A, Mohammad L Hassan, and Kristiina Oksman. 2011. 'Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse', *Wood and fiber science*, 43: 76-82.
- Henriksson, Marielle, Gunnar Henriksson, LA Berglund, and Tom Lindström. 2007. 'An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers', *European Polymer Journal*, 43: 3434-41.
- Ho, Thao Thi Thu, Kentaro Abe, Tanja Zimmermann, and Hiroyuki Yano. 2015. 'Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion', *Cellulose*, 22: 421-33.
- Hokkanen, Sanna, Eveliina Repo, Amit Bhatnagar, Walter Zhonghong Tang, and Mika Sillanpää. 2014. 'Adsorption of hydrogen sulphide from aqueous solutions using modified nano/micro fibrillated cellulose', *Environmental technology*, 35: 2334-46.
- Huang, Xiang, Yaxue Lin, and Guiyin Fang. 2018. 'Thermal properties of polyvinyl butyral/graphene composites as encapsulation materials for solar cells', *Solar Energy*, 161: 187-93.
- Ifuku, Shinsuke, Masaya Nogi, Kentaro Abe, Keishin Handa, Fumiaki Nakatubo, and Hiroyuki Yano. 2007. 'Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites : dependence on acetyl-group DS', *Biomacromolecules*, 8: 1973-78.

- Isogai, Akira, Tuomas Hänninen, Shuji Fujisawa, and Tsuguyuki Saito. 2018. 'Catalytic oxidation of cellulose with nitroxyl radicals under aqueous conditions', *Progress in Polymer Science*, 86: 122-48.
- Iwamoto, S, AN Nakagaito, and H Yano. 2007. 'Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites', *Applied Physics A*, 89: 461-66.
- Iwatake, Atsuhiro, Masaya Nogi, and Hiroyuki Yano. 2008. 'Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid', *Composites Science and Technology*, 68: 2103-06.
- Khalil, HPS Abdul, H Ismail, HD Rozman, and MN Ahmad. 2001. 'The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices', *European Polymer Journal*, 37: 1037-45.
- Kim, Dae-Young, Yoshiharu Nishiyama, and Shigenori Kuga. 2002. 'Surface acetylation of bacterial cellulose', *Cellulose*, 9: 361-67.
- Lavoine, Nathalie, Isabelle Desloges, Alain Dufresne, and Julien Bras. 2012. 'Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials : A review', *Carbohydrate polymers*, 90: 735-64.
- Li, Dan, Qing Zheng, Yanwei Wang, and Hong Chen. 2014. 'Combining surface topography with polymer chemistry : exploring new interfacial biological phenomena', *Polymer chemistry*, 5: 14-24.
- Littunen, Kuisma, Ulla Hippi, Leena-Sisko Johansson, Monika Österberg, Tekla Tammelin, Janne Laine, and Jukka Seppälä. 2011. 'Free radical graft copolymerization of nanofibrillated cellulose with acrylic monomers', *Carbohydrate polymers*, 84: 1039-47.
- Liu, Huihua, Raju Adhikari, Qipeng Guo, and Benu Adhikari. 2013. 'Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films', *Journal of Food Engineering*, 116: 588-97.
- Liu, Mingxian, Chongchao Wu, Yanpeng Jiao, Sheng Xiong, and Changren Zhou. 2013. 'Chitosan–halloysite nanotubes nanocomposite scaffolds for tissue engineering', *Journal of Materials Chemistry B*, 1: 2078-89.

- Lönnberg, Hanna, Karolina Larsson, Tom Lindstrom, Anders Hult, and Eva Malmström. 2011. 'Synthesis of polycaprolactone-grafted microfibrillated cellulose for use in novel bionanocomposites—fluence of the graft length on the mechanical properties', ACS applied materials & interfaces, 3: 1426-33.
- Loranger, Eric, André-Olivier Piché, and Claude Daneault. 2012. 'Influence of high shear dispersion on the production of cellulose nanofibers by ultrasound-assisted TEMPO-oxidation of kraft pulp', Nanomaterials, 2: 286-97.
- Lu, Jun. 2002. "Passenger vehicle interior noise reduction by laminated side glass." In International Noise Control Conference. Citeseer.
- Ly, Malin, and Tizazu H Mekonnen. 2020. 'Cationic surfactant modified cellulose nanocrystals for corrosion protective nanocomposite surface coatings', Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 83: 409-20.
- Ma, Juncheng, Xueqin Wang, Qiuxia Fu, Yang Si, Jianyong Yu, and Bin Ding. 2015. 'Highly carbonylated cellulose nanofibrous membranes utilizing maleic anhydride grafting for efficient lysozyme adsorption', ACS applied materials & interfaces, 7: 15658-66.
- Mahmoudian, MR, Y Alias, and WJ Basirun. 2012. 'Effect of narrow diameter polyaniline nanotubes and nanofibers in polyvinyl butyral coating on corrosion protective performance of mild steel', Progress in Organic Coatings, 75: 301-08.
- Martín, Marc, Xavier Centelles, Aran Solé, Camila Barreneche, A Inés Fernández, and Luisa F Cabeza. 2020. 'Polymeric interlayer materials for laminated glass : A review', Construction and Building Materials, 230 : 116897.
- Molnár, Gergely, Máté Ferentzi, Zoltán Weltsch, Gábor Szebényi, Lajos Borbás, and Imre Bojtár. 2016. 'Fragmentation of wedge loaded tempered structural glass', Glass Structures & Engineering, 1: 385-94.
- Molnár, Gergely, László Milán Molnár, and Imre Bojtár. 2012. 'Preparing a comprehensive analysis of the mechanical classification of structural glass', Materials Engineering-Materiálové inžinierstvo (MEMI), 19: 71-81.

- Mulyadi, Arie, and Yulin Deng. 2016. 'Surface modification of cellulose nanofibrils by maleated styrene block copolymer and their composite reinforcement application', *Cellulose*, 23: 519-28.
- Myja, David, Éric Loranger, and Robert Lanouette. 2018. 'TEMPO mediated oxidation optimization on thermomechanical pulp for paper reinforcement and nanomaterial film production', *BioResources*, 13: 4075-92.
- Nechyporchuk, Oleksandr, Mohamed Naceur Belgacem, and Julien Bras. 2016. 'Production of cellulose nanofibrils : A review of recent advances', *Industrial Crops and Products*, 93: 2-25.
- Nogi, Masaya, and Hiroyuki Yano. 2008. 'Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry', *Advanced materials*, 20: 1849-52.
- Ono, Satomi, Hiroyasu Tsuge, Yasuo Nishi, and Shin-ichi Hirano. 2004. 'Improvement of corrosion resistance of metals by an environmentally friendly silica coating method', *Journal of sol-gel science and technology*, 29: 147-53.
- Pääkkö, M, Mikael Ankerfors, H Kosonen, A Nykänen, S Ahola, M Österberg, J Ruokolainen, J Laine, Per Tomas Larsson, and Olli Ikkala. 2007. 'Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels', *Biomacromolecules*, 8: 1934-41.
- Pariafsai, Fatemeh. 2016. 'A review of design considerations in glass buildings', *Frontiers of Architectural Research*, 5: 171-93.
- Phuong, Vu Thanh, Steven Verstiche, Patrizia Cinelli, Irene Anguillesi, Maria-Beatrice Coltellini, and Andrea Lazzeri. 2014. 'Cellulose acetate blends-effect of plasticizers on properties and biodegradability', *Journal of Renewable Materials*, 2: 35-41.
- Pino-Ramos, Víctor H, Alejandro Ramos-Ballesteros, Felipe López-Saucedo, Jesús E López-Barriguete, Gustavo HC Varca, and Emilio Bucio. 2017. 'Radiation grafting for the functionalization and development of smart polymeric materials.' in, *Applications of Radiation Chemistry in the Fields of Industry, Biotechnology and Environment* (Springer).

- Plackett, David V, Vibeke K Holm, Peter Johansen, Sokol Ndoni, Per Væggemose Nielsen, Thea Sipilainen-Malm, Anders Södergård, and Steven Verstichel. 2006. 'Characterization of L-polylactide and L-polylactide-polycaprolactone co-polymer films for use in cheese-packaging applications', *Packaging Technology and Science : An International Journal*, 19: 1-24.
- Podsiadlo, Paul, Seok-Youl Choi, Bongsup Shim, Jungwoo Lee, Meghan Cuddihy, and Nicholas A Kotov. 2005. 'Molecularly engineered nanocomposites : layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals', *Biomacromolecules*, 6: 2914-18.
- Rhim, Jong-Whan, and Perry KW Ng. 2007. 'Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications', *Critical reviews in food science and nutrition*, 47: 411-33.
- Richardson, Joseph J, Mattias Björnmal, and Frank Caruso. 2015. 'Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms', *Science*, 348.
- Rol, Fleur, Mohamed Naceur Belgacem, Alessandro Gandini, and Julien Bras. 2019. 'Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils', *Progress in Polymer Science*, 88: 241-64.
- Saito, Tsuguyuki, Yoshiharu Nishiyama, Jean-Luc Putaux, Michel Vignon, and Akira Isogai. 2006. 'Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose', *Biomacromolecules*, 7: 1687-91.
- Schilling, Michael, Michel Bouchard, Herant Khanjian, Tom Learner, Alan Phenix, and Rachel Rivenc. 2010. 'Application of chemical and thermal analysis methods for studying cellulose ester plastics', *Accounts of chemical research*, 43: 888-96.
- Serafinavičius, Tomas., Lebet Jean-Paul, Louter Christian., Lenkimas Tomas, and Kuranovas Artiomas. 2013. 'Long-term laminated glass four point bending test with PVB, EVA and SG interlayers at different temperatures'. *Procedia Engineering*, 57: 996-1004.
- Shim, Gyu-In, Seong-Hwan Kim, Hyeng-Woo Eom, Deok-Lae Ahn, Jong-Kyoo Park, and Se-Young Choi. 2015. 'Improvement in ballistic impact resistance of a transparent

'bulletproof material laminated with strengthened soda-lime silicate glass', Composites Part B: Engineering, 77: 169-78.

Singh, Mandeep, Anupama Kaushik, and Dheeraj Ahuja. 2016. 'Surface functionalization of nanofibrillated cellulose extracted from wheat straw: effect of process parameters', Carbohydrate polymers, 150: 48-56.

Siqueira, Gilberto, Sandra Tapin-Lingua, Julien Bras, Denilson da Silva Perez, and Alain Dufresne. 2010. 'Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers', Cellulose, 17: 1147-58.

Siró, István, and David Plackett. 2010. 'Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review', Cellulose, 17: 459-94.

Stenstad, Per, Martin Andresen, Bjørn Steinar Tanem, and Per Stenius. 2008. 'Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose', Cellulose, 15: 35-45.

Swift, TK, M Moore, and E Sanchez. 2015. 'Plastics and polymer composites in light vehicles', Economics and Statistics Department/American Chemistry Council.

Syverud, Kristin, K Xhanari, Gary Chinga-Carrasco, Y Yu, and P Stenius. 2011. 'Films made of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy', Journal of Nanoparticle Research, 13: 773-82.

Tedeschi, Giacomo, Susana Guzman-Puyol, Uttam C Paul, Markus J Barthel, Luca Goldoni, Gianvito Caputo, Luca Ceseracciu, Athanassia Athanassiou, and José A Heredia-Guerrero. 2018. 'Thermoplastic cellulose acetate oleate films with high barrier properties and ductile behaviour', Chemical Engineering Journal, 348: 840-49.

Tong, Ruiping, Guangxue Chen, Junfei Tian, and Minghui He. 2020. 'Highly transparent, weakly hydrophilic and biodegradable cellulose film for flexible electroluminescent devices', Carbohydrate polymers, 227: 115366.

- Turbak, Albin F, Fred W Snyder, and Karen R Sandberg. 1983. "Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential." In *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*;(United States). ITT Rayonier Inc., Shelton, WA.
- Vitrerie glass. 'Simple Vitrage - Verre Feuilletté'. (2020). (Site web). <https://www.vitrerieglass.com/simple-vitrage-verre-feuillette/>.(Consulté le 25 Octobre 2020).
- Wågberg, Lars, Gero Decher, Magnus Norgren, Tom Lindström, Mikael Ankerfors, and Karl Axnäs. 2008. 'The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes', *Langmuir*, 24: 784-95.
- Wang, Bei, Mohini Sain, and Kristiina Oksman. 2007. 'Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale', *Applied Composite Materials*, 14: 89.
- Xhanari, Klodian, Kristin Syverud, Gary Chinga-Carrasco, Kristofer Paso, and Per Stenius. 2011. 'Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants', *Cellulose*, 18: 257-70.
- Zhang, Fang, Weibing Wu, Xiaodan Zhang, Xianzhi Meng, Guolin Tong, and Yulin Deng. 2016. 'Temperature-sensitive poly-NIPAm modified cellulose nanofibril cryogel microspheres for controlled drug release', *Cellulose*, 23: 415-25.
- Zhou, Chun-Hui, Zhang-Feng Shen, Li-Hong Liu, and Shao-Min Liu. 2011. 'Preparation and functionality of clay-containing films', *Journal of Materials Chemistry*, 21: 15132-53.
- Zimmermann, Tanja, Nicolae Bordeanu, and Esther Strub. 2010. 'Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential', *Carbohydrate polymers*, 79: 1086-93.
- Zimmermann, Tanja, Evelyn Pöhler, and Thomas Geiger. 2004. 'Cellulose fibrils for polymer reinforcement', *Advanced engineering materials*, 6: 754-61.