Influence du procédé de mise en forme de films nano-composites poly(oxyethylène) / nano-cristaux de cellulose

N. El Kissi[1], F. Alloin[2], A. Dufresne[3], F. Bossard[1], J.-Y. Sanchez[2], A. D'Aprea[1, 2, 3]

[1]*Laboratoire Rhéologie et Procédés, UMR 5520, G-INP-CNRS-UJF, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9*

[2]*LEPMI, UMR 5279, G-INP-CNRS-UJF, 1130 rue de la piscine, 38402 Saint-Martin d'Hères cedex*

[3]*LGP2, UMR 5518, G-INP-CNRS-Agefpi, 461 rue de la Papeterie, 38402 Saint-Martin d'Hères cedex*

Résumé : des films nanocomposites ont été préparés à partir d'une matrice de poly(oxyéthylène) (PEO) et de charges cellulosiques à haut facteur de forme (NCC), par coulée-évaporation d'une part, par extrusion d'autre part. Ils ont été caractérisés par microscopie, calorimétrie différentielle à balayage, thermogravimétrie, tenue mécanique et rhéométrie. Pour les films obtenus par coulée-évaporation, on a noté une stabilisation thermique des modules pour des températures supérieures à la température de fusion du PEO. Ce comportement est attribué à la formation d'un réseau rigide de cellulose percolée dans la matrice PEO, aboutissant à un comportement viscoplastique du nanocomposite. Pour les films extrudés, l'effet de renfort apporté par les nano-cristaux de cellulose est considérablement réduit, suggérant que ce procédé de mise en forme ne permet pas, ou limite, la formation du réseau de NCC percolés dans la matrice PEO. On a cherché à expliquer ce comportement au moyen de caractérisations en microscopie, de mesures de tenue mécanique et de l'étude du comportement en écoulement.

Mots-clé : Films nanocomposites, NCC, PEO, Extrusion, Coulée-évaporation, Percolation.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les polymères thermoplastiques renforcés de fibres naturelles ont fait l'objet d'une attention soutenue, tant au niveau académique qu'au niveau industriel, notamment pour des applications dans les domaines du transport, du bâtiment ou encore de l'énergie. L'utilisation de charges naturelles pour remplacer les fibres classiques comme le verre présente de nombreux avantages : faible densité, faible coût, caractère renouvelable et bio-dégradable, haute résistance spécifique... L'un des facteurs limitant leur utilisation est cependant la grande variation de leurs propriétés, inhérente à leur origine naturelle : conditions climatiques, maturité et type de sol, perturbations durant la croissance de la plante… Une voie envisagée pour parer à cette difficulté et obtenir des fibres avec des caractéristiques contrôlées et reproductibles est de les déstructurer afin d'isoler les fibres hautement cristallines, quasi-exemptes de défauts. Combiné à un traitement acide, un tel processus permet d'obtenir des nano-cristaux de cellulose (NCC), monocristallins, cylindriques, à hauts facteur de forme et surface spécifique. La dispersion de tels NCC dans une matrice polymère peut avoir un impact important sur les propriétés finales des composites ainsi élaborés, notamment une augmentation conséquente des propriétés mécaniques à haute température, et ce pour de faibles taux de charges.

Des études prometteuses ont été réalisées précédemment sur l'élaboration de matériaux innovants, composés d'une matrice polyéther et de nano-cristaux de cellulose [1, 2], extraits du tunicier, utilisés comme renfort mécanique. Cependant, cette source de cellulose ne convient pas pour des applications à grande échelle, en raison notamment de sa faible disponibilité et de sa difficulté d'extraction. Des NCC cylindriques, présentant une large gamme de rapports de formes, peuvent également être extraits à partir d'autres ressources renouvelables, telles les fibres végétales [3].

Dans cette étude, des NCC extraits de fibres de ramie ont été incorporés comme phase de renfort dans une matrice poly(oxyéthylène), PEO. L'influence de ce renfort cellulosique sur les performances finales du nanocomposite et les interactions PEO/NCC, qui constituent un facteur déterminant de l'évolution des comportements thermique et mécanique des films composites à l'état solide et de leur comportement rhéologique à l'état fondu, ont été évaluées.

L'élaboration de membranes nanocomposites a été développée selon deux procédés de mise en forme : coulée-évaporation et extrusion. Le premier procédé permet de fabriquer des films très performants à petite échelle. La coulée-évaporation est un procédé à cinétique lente, permettant d'évaluer la physico-chimie et les interactions polymère/charge ou charge/charge, au cours de la mise en forme, mais nécessitant l'utilisation de solvants. Le second procédé, l'extrusion, présente l'intérêt d'être un procédé rapide, sans solvant, compatible avec une industrialisation à grande échelle. Il est cependant associé à des sollicitations thermomécaniques importantes, dont il conviendra d'analyser l'impact sur les propriétés des films, en termes de renfort mécanique notamment.

La stratégie de cette étude vise à la compréhension, la comparaison et la valorisation de chacun de ces deux procédés. Cette comparaison est d'autant plus intéressante que l'extrusion a été peu étudiée [4-6] pour élaborer des matériaux nanocomposites à renfort cellulosique, en raison de la difficulté de fabrication des NCC à moyenne échelle et de leur tendance à l'agrégation.

2. Moyens et méthodes

2.1 Matériaux et membranes nanocomposites

Un poly(oxyéthylène) PEO (Sigma-Aldrich) de haute masse (M_w = 5 10^6 g.mol^{-1}) a été utilisé.

Les NCC ont été préparés à partir de fibres de ramie selon la procédure développée par Bondeson et Oksman [5]. On obtient ainsi une suspension aqueuse de NCC, hautement cristallins, dont les dimensions caractéristiques, mesurées par microscopie électronique à transmission (TEM) [7, 8], sont un diamètre moyen *d* de 6 à 8 nm et une longueur *L* de 150 à 250 nm. Le facteur de forme moyen *L/d* et la surface spécifique de ces NCC sont estimés à 28 ± 12 et 380 ± 38 m^{2}g^{-1} respectivement, la densité de la cellulose étant évaluée à 1,5 g.cm^{-3}.

Les films par coulée-évaporation sont préparés dans un mélange d'eau et de méthanol. La suspension aqueuse de NCC de ramie est ajoutée au PEO dispersé au préalable dans quelques mL de méthanol. Différents taux de charge sont considérés : 0, 3, 6, 10, 20 et 30% en poids sec. Cette suspension est ensuite soumise à agitation magnétique pendant quatre jours, à température ambiante et à l'abri de la lumière, puis coulée sous vide dans des moules en Téflon et séchée sous argon à 40°C pendant 3 semaines. Les films obtenus sont ensuite séchés sous vide pendant une semaine, entre 40 et 75°C, une montée en température de 5°C par jour étant appliquée. L'épaisseur finale des films ainsi élaborés est de l'ordre de 200 à 300 µm.

Les films extrudés sont obtenus à partir d'une suspension de PEO à 6% en poids de ramie, préparée selon la procédure décrite ci-dessus. Cette suspension est ensuite dégazée sous vide puis lyophilisée. La poudre ainsi obtenue est extrudée à 180°C sous balayage d'azote, dans un mélangeur bi-vis, le micro-compounder DSM 15cc, équipé d'une filière plate de 0,6 mm d'entrefer et 1 cm de largeur et d'une calandreuse. Les films obtenus par extrusion sont homogènes, transparents et caracté-risés par une épaisseur finale d'environ 400 à 500 µm

2.2 Méthodes de caractérisation

Nous avons utilisé des microscopes électroniques à balayage (LEO S440 SEM) et en transmission (Philips CM200) en vue d'analyser la morphologie et les propriétés des films composites.

L'analyse thermique est réalisée par DSC au moyen d'un appareil TA instrument, DSC2920 CE. Chaque échantillon, d'environ 10 mg, est soumis à une rampe de température de 10°C/min entre -100 et +100°C, maintenu à cette température, puis refroidi jusqu'à 0°C à une vitesse de 10°C/min. Les températures de fusion et de cristallisation retenues correspondent respectivement aux pics de fusion et de cristallisation observés sur les courbes.

La dégradation des films est étudiée au moyen d'une analyse thermogravimétrique (Netzsch STA409), l'échantillon de 10 mg étant amené à 550°C, à une vitesse de 10°C/min, sous flux d'air. Les résultats permettent de mesurer l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température. La température de dégradation est associée au début de la perte de masse.

Les tests de tenue mécanique ont été réalisés au moyen d'un spectromètre de TA instrument, DMA Q800, utilisé en mode traction. Les caractérisations sont réalisées dans le domaine de comportement linéaire du film composite, sur des bandes rectangulaires de dimensions 20 x 7 x 0,2 mm^3 pour les films obtenus par coulée-évaporation et 20 x 7 x 0,4 mm^3 pour les films obtenus par extrusion. Les mesures du module de conservation *E*' sont réalisées entre -100 et 150°C, une rampe de température de 2°C min^{-1} étant appliquée.

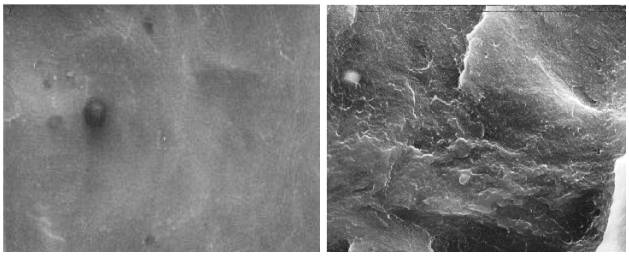
Pour finir, le comportement en écoulement est caractérisé sur un rhéomètre ARG2 à déformation contrôlée, à 90°C et sous balayage d'azote. Le comportement viscoélastique en régime linéaire, soit les

modules visqueux *G*'' et élastique *G*', ont été mesurés en utilisant une géométrie plans parallèles, caractérisée par un diamètre de 25 mm et un entrefer de 0,5 mm. Des mesures de fluage sont également réalisées sur les films composites PEO/NCC à 6% en masse, obtenus par coulée-évaporation et par extrusion. Les essais ont été réalisés à 90°C, à contrainte constante, correspondant à un couple de 5 µNm. Ils permettent de représenter l'évolution de la déformation en fonction du temps et de conclure quant au caractère potentiellement viscoplastique des composites étudiés.

3. Films obtenus par coulée-évaporation

3.1 Morphologie

Les observations MEB après cryofracture de la surface des films obtenus par coulée-évaporation avec la solution de PEO et le nanocomposite PEO/NCC à 6% en masse de ramie sont représentées en Figure 1, a et b respectivement. La matrice PEO présente une surface homogène. Pour le composite, la surface est plus chaotique, caractérisée par une dispersion homogène de points blancs. Leurs dimensions sont plus élevées que celles d'un NCC isolé, résultat attribué à un effet de charges électriques qui augmentent de fait la section transversale apparente des NCC [9].



(a) (b)

Figure 1. Microscopie électronique à balayage après cryofracture de la surface des films obtenus par coulée-évaporation pour a) la matrice PEO et b) le nanocomposite PEO/NCC à 6% en masse de ramie.

3.2 Caractérisation thermique

3.2.1. Fusion et cristallisation

Comme on peut le voir en Figure 2, les mesures de DSC révèlent que la température de cristallisation diminue clairement lorsque le taux de NCC augmente. La température de fusion quant à elle est quasi-constante à faible taux de charge et diminue légèrement lorsque le taux de charge augmente.

Ce résultat est en accord avec les travaux de Azizi et al. [10] sur des PEO renforcés avec des NCC de tunicier et de Guo et Liang [11] pour des NCC issus de paille de blé.

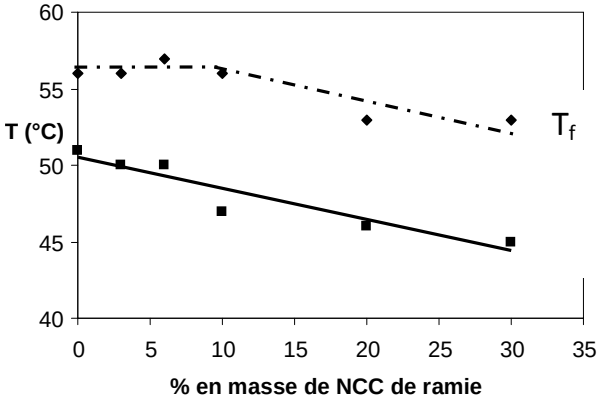


Figure 2. Températures de fusion et de cristallisation du film nanocomposite en fonction du pourcentage de NCC de ramie.

Pour la température de fusion, cet effet est attribué à deux effets conjoints : i) interaction moléculaire à travers des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles présents à la surface des NCC et les groupements éther du PEO ; ii) entrave à la croissance cristalline du PEO du fait de la présence des charges [12].

La diminution de la température de cristallisation peut être attribuée quant à elle à un effet d'anti-nucléation provoqué par la charge, l'affinité PEO/cellulose limitant localement la mobilité des chaînes de polymère et leur auto-diffusion globale [10].

3.2.2. Dégradation thermique

Dégradation sous air : La Figure 3 montre les courbes de perte de masse sous air, en fonction de la température, pour le polymère, pour les charges et pour les films nanocomposites associés. Pour la matrice polymère, la dégradation commence avec le début de perte de masse, autour de 205°C et est achevée à 400°C.

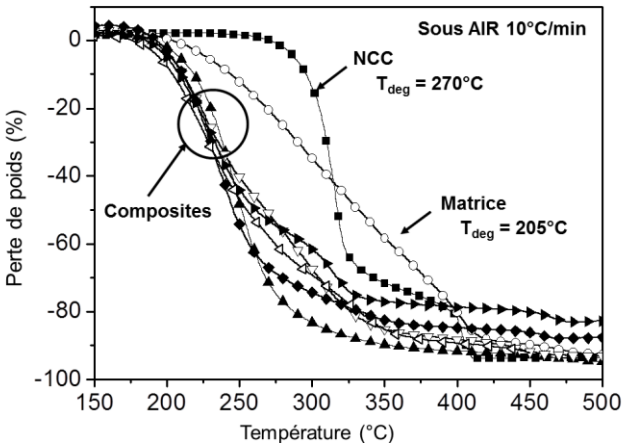


Figure 3. Perte de masse pour la matrice PEO (○), les NCC de ramie (■) et les films nanocomposites renforcés à 3 (▲), 6 (▽), 10 (◆), 20 (▷) et 30% (►), en fonction de la température. Essais réalisés sous air.

La dégradation de PEO sous oxygène entraîne la formation d'un grand nombre de produits volatils et est associée à divers mécanismes [13].

La dégradation des NCC de ramie se produit selon deux processus. Le premier vers 250 °C ; le second à haute température, autour de 385 °C, chacun de ces processus étant associé à des dégradations spécifiques. Le premier peut être attribué à la dépolymérisation de la cellulose induite par la scission de la liaison glycosidique, qui s'accompagne de la formation d'hémicellulose. Le second peut être associé à la dégradation thermique d'α-cellulose, processus de dégradation déjà rapporté pour les fibres cellulose de sisal [14].

La perte de masse observée en Figure 3 pour les films composites intervient dès des températures de 185 à 194°C, soit des températures inférieures de 25 à 30°C à la température de dégradation de la matrice. Cet effet est effectif dès les faibles taux de charge. La cinétique de dégradation est quant à elle considérablement accélérée, avec une température de fin de dégradation de l'ordre de 300°C alors qu'il faut atteindre des températures de l'ordre de 400°C pour la dégradation complète de la matrice. La présence des NCC de ramie affecte donc la stabilité de la matrice, bien que la dégradation de la cellulose seule n'intervienne qu'à partir de 270°C, un mécanisme possible étant décrit ci-après.

Mécanisme de dégradation des composites sous air : Dès de faibles concentrations d'acide, les groupements sulfates à la surface des NCC, qui résultent de leur préparation sous hydrolyse acide [5], induisent une diminution significative de la stabilité thermique de la cellulose sous flux d'air [15-18]. La première étape de dégradation se produit dès 150°C et implique la désulfatation et la déshydratation de la cellulose [11] Cette déshydratation augmente la teneur en eau dans le milieu et accélère la réaction de dégradation de la cellulose [19].

Par ailleurs, il a été montré que la stabilité thermique du PEO est sensible à la présence d'acide qui réduit notablement sa masse molaire [20] et est également affectée par la présence d'eau dans le milieu [21].

Il semble donc que pour les films composites les réactions de dégradation sont initiées par la dégradation des NCC qui, en produisant de l'acide sulfurique et de l'eau, va catalyser la dégradation du PEO.

Pour confirmer ce mécanisme, nous avons cherché à réduire le processus de désulfatation des NCC, en neutralisant la suspension de NCC avec une solution de NaOH. Un film nanocomposite PEO/NCC chargé à 6% en masse a été préparé en utilisant ces NCC neutralisés. Les résultats sont représentés en Figure 4. La température de début de dégradation est similaire, que les NCC utilisés soient neutralisés ou non. Cependant, la cinétique de dégradation est plus lente

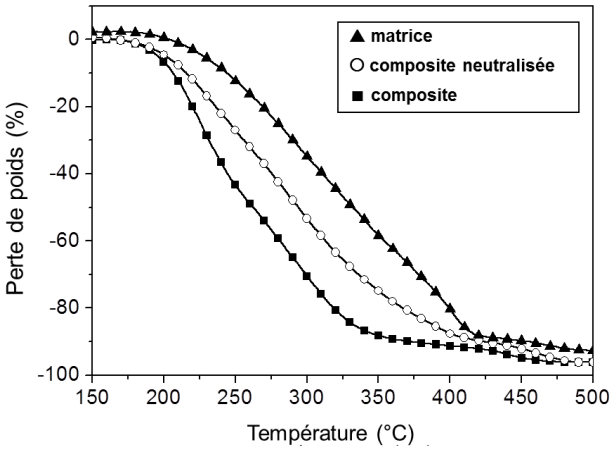


Figure 4. Perte de masse pour la matrice PEO (▲), et les films composites avec 6% de NCC non traitées (■) et neutralisés (○) en fonction de la température. Les mesures sont réalisées sous flux continu d'air.

avec les NCC neutralisés. Ainsi, en transformant la fonction acide en un sel de sodium, alcalin, la neutralisation des NCC, en limitant le processus de désulfatation, limite de fait la dégradation du PEO [13]. Ce résultat conforte le mécanisme de dégradation proposé, en mettant en évidence l'influence de la fonction acide présente en surface des NCC dans le contrôle de la dégradation des composites PEO/NCC.

3.3 Comportement mécanique

3.3.1 Résultats expérimentaux

Les variations du module de conservation *E*' en fonction de la température pour les films de PEO et les films nanocomposites associés sont représentées en Figure 5. Le comportement de la matrice est typique de celui d'un polymère semi-cristallin, caractérisé par un effondrement du module à la température de fusion, de l'ordre de 70°C.

L'effet notable apporté par l'incorporation des NCC de ramie est la stabilisation thermique du module des composites au-delà de la température de fusion du PEO et jusqu'à 100°C environ. La valeur du module à haute température est par ailleurs d'autant plus élevée que la concentration en NCC augmente.

Ce résultat peut être attribué à la formation d'un réseau cellulosique percolé, résultant des interactions hydrogènes fortes entre NCC, dans la matrice polymère [22], suggérant l'utilisation d'un modèle de percolation pour rendre compte du renfort mécanique obtenu.

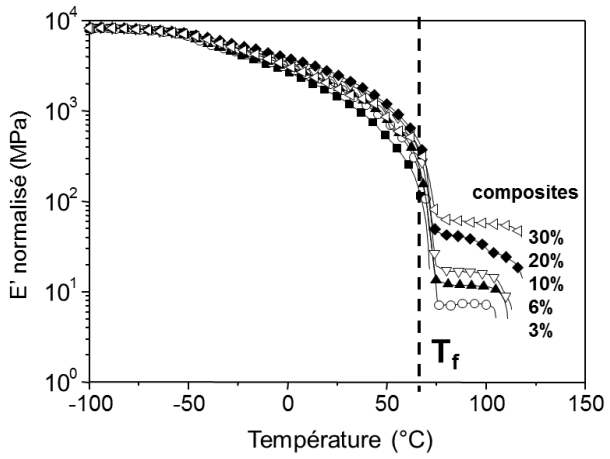


Figure 5: Module de conservation *E'* en fonction de la température pour les films obtenus par coulée-évaporation pour le PEO (■) et les nanocomposites à 3(○), 6(▲), 10(▽), 20 (♦) et 30%(◁) de NCC de ramie.

3.3.2 Modélisation du renfort mécanique

Trois étapes majeures déterminent la mise au point d'un modèle de percolation :

Détermination du seuil de percolation. D'après Hammersley [23], l'utilisation de modèles statistiques, dans le cas de particules cylindriques, caractérisées par un diamètre *d* et une longueur *L*, permet de déterminer la fraction volumique nécessaire pour obtenir une connexion géométrique entre charges en fonction du rapport de forme *L/d* par la relation :

$$V_{Rc} = \frac{0{,}7}{L/d} \qquad (1)$$

Estimation du module du réseau cellulosique percolé. Il est clairement différent de celui d'un NCC isolé. Il dépend par ailleurs du type de cellulose, du protocole de préparation et de la nature des interactions entre charges. Une évaluation du module de traction apparent d'un réseau cellulosique a été proposée dans la littérature par simulation numérique par éléments finis 3D [24, 25].

Description du composite. Elle nécessite d'utiliser un modèle qui prenne en compte l'existence de trois phases : la matrice, le réseau cellulosique percolé et les NCC non percolés. La manière la plus simple d'en rendre compte est de considérer un système constitué du réseau percolé, en parallèle avec les deux autres phases placées en série, comme schématisé sur la Figure 6.

Pour une température suffisamment élevée, lorsque le module de la matrice est nettement plus faible que celui du réseau percolé, le module théorique du composite $E'_{théo}$ issu de ce modèle est calculé par la relation suivante [26] :

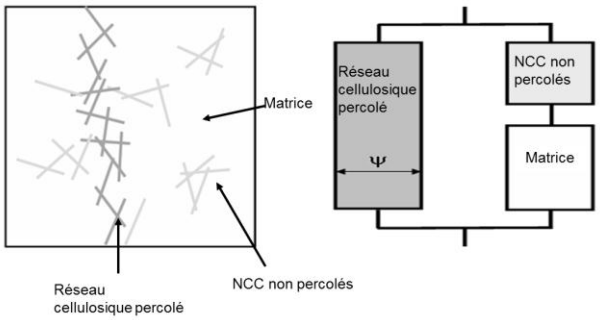


Figure 6. Représentation schématique du modèle retenu (série/parallèle). Ψ est la fraction volumique du réseau cellulosique percolé.

$$E'_{théo} = \Psi\, E'_R \text{ pour } T > T_f \qquad (2)$$

où E'_R est le module de la phase rigide.

Ψ est la fraction volumique du réseau cellulosique percolé, nulle au-dessous de la fraction volumique critique au seuil de percolation et déterminée par la relation suivante au-dessus de cette valeur :

$$\Psi = 0 \qquad \text{pour } V_R < V_{Rc} \qquad (3a)$$

$$\Psi = V_R \left(\frac{V_R - V_{Rc}}{1 - V_{Rc}} \right)^b \qquad \text{pour } V_R > V_{Rc} \qquad (3b)$$

V_R, V_{Rc}, et *b* correspondent respectivement à la fraction volumique de NCC, à la fraction volumique critique au seuil de percolation et à l'exposant critique correspondant. Dans le cas d'un modèle 3D, *b* = 0,4 [27] et, par ailleurs, une valeur V_{Rc} = 2,5 % a été déterminée à partir du rapport de forme des NCC de ramie utilisés, *L/d* = 28.

E'_R a été déterminé expérimentalement à partir d'un essai de traction effectué sur un film préparé à partir de l'évaporation d'une suspension de NCC de ramie. Une valeur de 0,35 GPa a été mesurée.

Pour déterminer $E'_{théo}$, nous avons retenu des valeurs de densité pour les NCC et le PEO de 1,5 et 1,2 g.cm^{-3} respectivement.

Les valeurs calculées pour $E'_{théo}$ sont reportées en Tableau 1. Notons que cette valeur n'est pas accessible pour le nanocomposite à 3% de NCC en masse (2,41% en volume), concentration inférieure à la valeur critique au seuil de percolation. Au-delà de 3%, quelle que soit la concentration du composite, le Tableau 1 montre que l'évolution du module mesurée expérimentalement, E'_{exp}, et celle du module théorique, sont similaires.

Ce résultat est en cohérence avec l'hypothèse de la formation d'un réseau de NCC percolés à travers les liaisons hydrogène, comme origine potentielle de la

stabilisation thermique du module du composite au-delà de la température de fusion du polymère.

La question est maintenant de savoir comment ce réseau, et donc le gain en tenue mécanique obtenu au-delà de la température de fusion de la matrice, peut être affecté par le procédé d'élaboration du film et par l'extrusion en particulier.

Film	3%	6%	10%	20%	30%
E'_{exp} (MPa)	8	12	20	40	60
$E'_{théo}$ (MPa)	–	4	9	20	34

Tableau 1. Comparaison des modules expérimentaux (E'_{exp}) et théoriques ($E'_{théo}$) pour les films composites PEO/NCC de ramie à différentes concentrations (T = 80°C).

4. Impact du procédé de mise en forme

L'extrusion est un procédé permettant la fabrication d'une large gamme de produits dans des conditions compatibles avec l'industrialisation à grande échelle. Ce procédé introduit cependant des contraintes thermomécaniques élevées, qui peuvent induire des modifications importantes des propriétés finales des films composites, notamment en termes de tenue mécanique à température élevée. Pour évaluer ces effets nous avons réalisé des films extrudés de PEO/ramie à 6% en poids.

L'extrusion a été réalisée à 180°C, température inférieure à la température de dégradation du PEO (Fig. 3). Par ailleurs, elle a été effectuée sous atmosphère inerte, sous flux d'azote, pour éviter l'oxydation du polymère. Enfin, nous avons limité la vitesse afin de réduire au maximum les contraintes mécaniques imposées aux NCC, qui pourraient les orienter, voire les dégrader mécaniquement.

4.1. Propriétés mécaniques

Les résultats des mesures de DMA pour les films de PEO et les films PEO/ramie à 6%, obtenus par coulée/évaporation et par extrusion sont représentés en figure 7.

Pour la matrice PEO (Fig. 7a), on observe d'abord une chute du module plus importante pour le film extrudé autour de la température de transition vitreuse (-55°C). Au-delà, le module chute progressivement jusqu'à s'effondrer de manière irréversible, et de manière similaire pour les deux types de films, au-delà de la température de fusion (70°C).

Pour les films composites extrudés (Fig. 7b), les me-

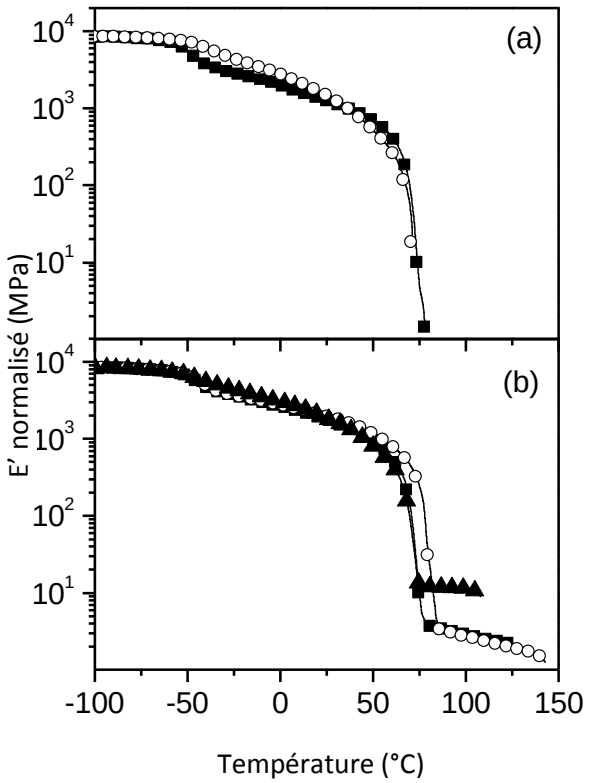


Figure 7. Module de conservation en fonction de la température pour (a) les films de PEO coulé-évaporé (○) et extrudé (■) et (b) les films composites PEO/NCC à 6% coulés-évaporés (▲), extrudés dans la direction de l'extrusion (○) et dans la direction transversale (■)

sures de DMA ont été effectuées pour des échantillons découpés dans la direction de l'extrusion et dans la direction transversale à l'extrusion, afin de révéler un effet potentiel d'orientation des charges pendant l'écoulement de mise en forme du film [28].

On peut noter dans un premier temps que l'extrusion n'induit pas d'effet d'orientation des NCC, au moins à cette échelle d'observation, les propriétés mécaniques des films étant similaires dans les deux directions d'extrusion testées.

Par ailleurs, les résultats montrent que la stabilisation thermique du module, au-delà de la température de fusion de la matrice polymère, est maintenue par l'extrusion. Elle est cependant moindre que pour les films obtenus par coulée-évaporation. En effet, la stabilisation du module thermique au-delà de la température de fusion se situe à environ 2 MPa, une valeur six fois plus faible que celle obtenue pour les films composites coulés-évaporés.

Nous avons cherché à explorer les diverses causes possibles de cette différence majeure entre les deux procédés.

Une première possibilité tient à la cinétique des deux procédés. Durant la coulée-évaporation, la formation

du film est lente (quelques semaines) et la viscosité du milieu, au moins au début du processus, est faible. Ces deux paramètres contribuent à favoriser l'organisation spatio-temporelle du réseau de NCC à travers une forte densité de liaisons hydrogène, réseau qui serait à l'origine de la stabilisation thermomécanique du module au-delà de la température de fusion de la matrice, à une valeur plateau d'environ 12 MPa

Au contraire, au cours du processus d'extrusion, la viscosité du milieu est élevée et le procédé est rapide (quelques minutes). Le composites est par ailleurs soumis à des contraintes mécaniques élevées. Ces paramètres peuvent influencer, en les restreignant, le nombre de liaisons hydrogène formées entre NCC, aboutissant ainsi à la formation d'un réseau faible, voire pas de réseau, de NCC. Cette faible densité de liaisons hydrogène permet également une stabilisation thermique du module du composite. Elle ne permet cependant pas d'atteindre un plateau, puisqu'une diminution continue est observée en Figure 7, autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 2 MPa.

Une autre possibilité, ainsi que nous l'avons déjà évoqué, concerne la dégradation mécanique des renforts cellulosiques du fait des sollicitations élevées imposées par le procédé d'extrusion. Nous avons donc réalisé des observations MEB et TEM, afin d'évaluer cette hypothèse.

4.2. Morphologie des films extrudés

La morphologie du film extrudé est observée par MEB après cryofracture. La Figure 8 montre un résultat différent de celui du film coulé-évaporé (Fig. 1b).

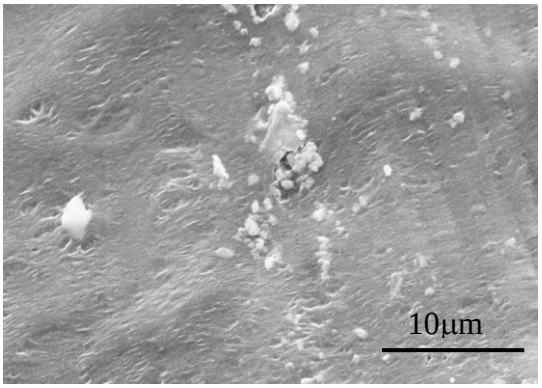


Figure 8. Film composite PEO/NCC 6% extrudé. Observation au MEB après cryofracture.

On observe une présence importante de points blancs, avec une dispersion hétérogène dans l'échantillon. Ces points sont par ailleurs de taille plus importante que ceux observés dans le film coulé-évaporé. Ils peuvent être associés à la présence d'agrégats de NCC qui résulteraient donc de la mise en forme du film par extrusion.

Afin d'évaluer l'influence du procédé d'extrusion sur la dégradation dimensionnelle des NCC, nous avons réalisé des clichés au MET d'une suspension de NCC de ramie avant extrusion. De la même manière, après avoir procédé à la dissolution dans l'eau d'un film composite PEO/ramie à 6% extrudé, nous en avons extrait les NCC et nous les avons également observés au MET. Les clichés, présentés en Figure 9, permettent de comparer les NCC avant et après extrusion.

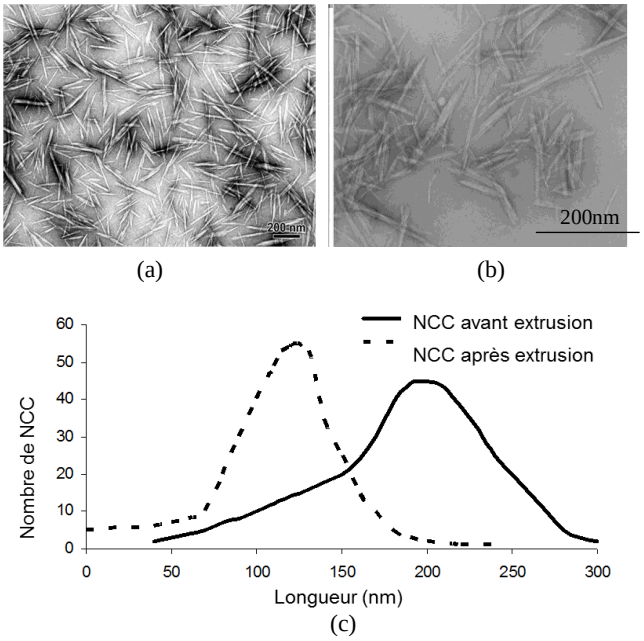


Figure 9. Observations par microscopie électronique en transmission de a) suspension de NCC de ramie, b) NCC de ramie extraits d'un film composite PEO/NCC à 6% extrudé puis re-dispersé, c) distribution de la longueur des NCC

Il apparaît clairement que ce procédé provoque une diminution de la longueur de la population principale de NCC, caractérisée par la position du pic en Figure 9c. Cette longueur est réduite dans un facteur de l'ordre de 2, passant de 200 ± 78 nm à 122 ± 45 nm après extrusion.

Par ailleurs, la largeur de la courbe de distribution des longueurs est significativement réduite après extrusion, attestant d'une amélioration de la dispersion des tailles de NCC. L'extrusion semble donc avoir un effet de dégradation mécanique, notamment sur les NCC les plus longs. Des résultats similaires ont été rapportés et attribués au frottement des fibres sur les parties mobiles de l'extrudeuse [29, 30].

Le même effet a été relevé sur les diamètres. Les

résultats révèlent une dégradation du diamètre qui passe de 7 ± 1 nm avant extrusion à 5 ± 1 nm après extrusion.

Les valeurs de diamètre et de longueur permettent de déterminer un facteur de forme, rapport de la longueur au diamètre, de 28 ± 12 avant extrusion et 24 ± 17 après extrusion, soit une valeur qui, contrairement aux dimensions caractéristiques des NCC, n'est quasiment pas affectée par le procédé de mise en forme.

Cependant, la quantité de NCC dans le film extrudé, soit 6% en masse et 4,86% en volume, suffit en théorie à former un réseau percolé. En effet, la fraction volumique critique de charges au seuil de percolation, pour un rapport de forme de 24 (équation (1)) est de 2,9% en volume (2,5% pour un facteur de forme de 28). La dégradation dimensionnelle des NCC ne suffit donc pas à elle seule à expliquer l'absence de réseau et la réduction drastique du renfort mécanique obtenu avec les films extrudés. Notons cependant que la présence d'agrégats dans les films composites extrudés, révélée par les clichés MEB (Fig. 7), traduit la diminution du nombre de NCC effectivement disponibles pour former un réseau percolé.

4.3. Propriétés en écoulement

Des mesures de rhéométrie en régime viscoélastique linéaire et en fluage ont été réalisées pour le polymère et pour les films composites PEO/NCC à 6% en masse, obtenus par coulée-évaporation et par extrusion. Les mesures sont réalisées à 90°C et les résultats présentés en Figure 10.

Comportement de la matrice. Examinons d'abord la réponse viscoélastique des films polymères.

Pour les films obtenus par coulée-évaporation (Fig. 10a), le comportement viscoélastique observé est typique de celui des polymères fondus, avec un module visqueux *G*'' supérieur (respectivement inférieur) au module élastique *G*' à basse (respectivement haute) fréquence. Notons que les variations de ces modules à basse fréquence se font selon $G' \propto \omega^{0.8}$ et $G'' \propto \omega^{0.4}$, soit des puissances inférieures à celles attendues pour les systèmes moléculaires denses, à savoir des exposants de 2 et 1 respectivement. Un tel résultat pour le PEO peut être attribué à la présence d'agrégats [31].

Pour les films extrudés (Fig. 10b), les résultats sont qualitativement similaires. On constate cependant que les niveaux des modules visqueux et élastique, et par conséquent la viscosité complexe, sont plus faibles pour les films extrudés que pour les films

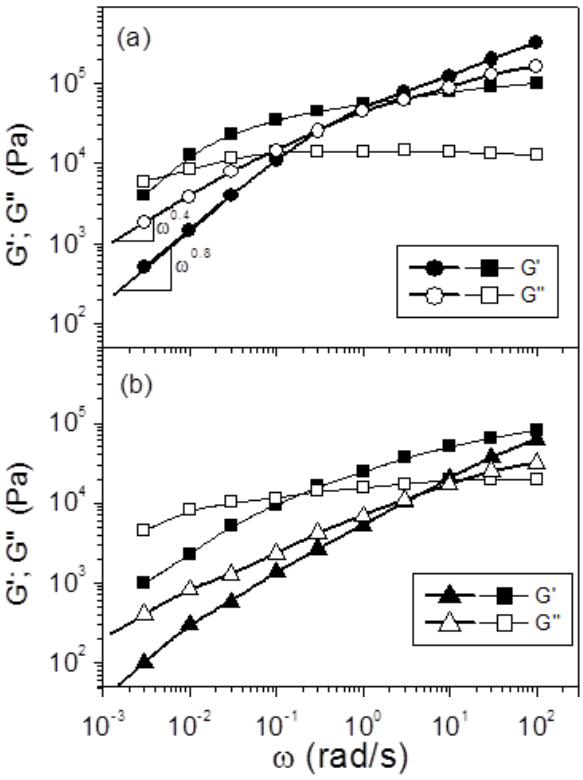


Figure 10. Module élastique (*G*', symboles pleins) et visqueux (*G*", symboles creux) en fonction de la fréquence à 90°C pour (a) les films obtenus par coulée-évaporation avec le PEO (cercles) et le composite PEO/NCC à 6% (carrés), et (b) les films obtenus par extrusion avec le PEO (triangles) et le composite PEO/NCC à 6% (carrés).

coulés-évaporés. Par ailleurs, l'intersection entre les modules *G*' et *G*'' se produit à une fréquence plus élevée, de l'ordre de 4 rad/s, pour les films extrudés, alors qu'elle est de l'ordre de 0,3 rad/s pour les films coulés-évaporés. Ce résultat traduit une dynamique de relaxation accélérée pour le PEO après extrusion, qui peut être attribuée à un effet de scission des chaînes polymères [31].

Pour évaluer cet effet, nous avons dissous et dilué les deux films dans de l'eau distillée à plusieurs concentrations et leur viscosité intrinsèque [η] a été déterminée comme l'extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite η_{red} définie par l'équation :

$$\eta_{red.} = \frac{\eta_s - \eta_w}{C\eta_w} \quad (4)$$

où *C* est la concentration de la solution, η_s la viscosité newtonienne de la solution de polymère et η_w = 0,97mPas la viscosité newtonienne de l'eau à 21°C.

La viscosité intrinsèque est en effet directement liée à la masse molaire M par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) :

$$[\eta] = KM^{\alpha} \quad (5)$$

où K et α sont des constantes, égales pour le PEO à $K = 6{,}103\ 10^{-3}$ cm^{3}g^{-1} et $\alpha = 0{,}83$ [32].

La viscosité intrinsèque de solutions de PEO obtenues à partir des films coulés-évaporés est évaluée dans nos essais à $[\eta]_{coul\text{-}evap} = 850$ cm^3/g et correspond d'après l'équation de MHS à une masse $M_{coul\text{-}evap} = 1{,}6\ 10^6$ g/mol. Pour les solutions de PEO obtenues à partir des films extrudés, on détermine $[\eta]_{extr} = 520$ cm^3/g, et $M_{extr} = 8{,}7\ 10^5$ g/mol, soit deux fois plus faible que $M_{coul\text{-}evap}$, résultat effectivement compatible avec l'hypothèse d'une réduction potentielle de la taille des chaînes de PEO après extrusion.

Comportement du composite. Considérons maintenant les résultats obtenus pour les films composites PEO/NCC à 6% en masse obtenus par coulée-évaporation (Fig. 10a) et par extrusion (Fig. 10b). Dans les deux cas, les modules viscoélastiques sont supérieurs à ceux des matrices respectives, confirmant l'effet de renfort associé à la présence de charges [14, 33].

Cependant, des différences importantes sont notées entre les deux types de film. Ainsi, les modules viscoélastiques pour le film coulé-évaporé sont quasi-constants, avec un module élastique supérieur au module visqueux, sauf à basse fréquence. Ce comportement de type gel suggère la présence d'un réseau physique, probablement constitué de NCC de ramie percolés.

Pour le film composite extrudé, les valeurs des modules viscoélastiques sont légèrement inférieures à celles obtenues pour les films coulés-évaporés. Par ailleurs, l'évolution des modules est typique de celle d'un fluide viscoélastique, suggérant l'absence de réseau, contrairement à ce qui a été observé pour les films coulés-évaporés.

Enfin, on peut noter, comme pour la matrice PEO, une accélération de la dynamique moléculaire, évaluée par l'inverse de la fréquence correspondant à l'intersection des courbes G'' et G', ce temps caractéristique étant divisé par un facteur de l'ordre de 30 après extrusion. Ce résultat peut là encore être attribué à l'effet conjoint de l'agrégation des NCC (Fig. 8) et de leur dégradation mécanique (Fig. 9) pendant l'extrusion.

Nous avons également réalisé des mesures de fluage à contrainte constante pour les deux types de films. Les résultats sont présentés en Figure 11. On y voit que, pour les films coulés-évaporés, la déformation atteint un plateau au bout 25 min, attestant d'un comportement viscoplastique. Pour le film extrudé, la déformation augmente continûment avec le temps, comportement caractéristique du fluage pour un fluide viscoélastique.

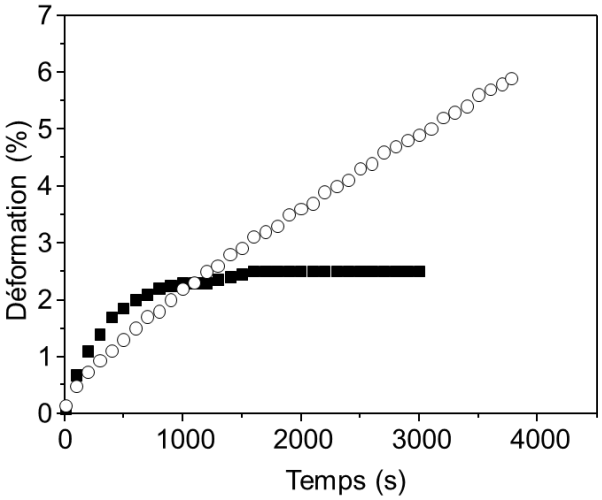


Figure 11. Fluage ($\tau = 5$ µNm) pour les films composites PEO/NCC à 6% obtenus par extrusion (○) et coulée-évaporation (■) à 90°C sous azote.

Ces résultats confortent encore l'hypothèse de la formation d'un réseau cellulosique percolé lorsque les films sont obtenus par coulée-évaporation. Pour les films extrudés, l'ensemble des résultats suggère que, si la formation d'un réseau faible, du fait d'une faible densité de liaisons hydrogène ne peut pas être exclue, il ne s'agit pas d'un réseau percolé de NCC dans la matrice PEO. Cet effet peut être attribué aux sollicitations mécaniques élevées pendant l'extrusion et à leur effet conjoint sur la matrice et/ou sur les NCC.

5. Conclusion

Des films nanocomposites à matrice PEO renforcée par des NCC de ramie ont été obtenus par coulée-évaporation et par extrusion. La caractérisation thermique révèle la chute des températures de fusion et de cristallisation lorsque le taux de charges augmente. Cet effet est attribué à la forte affinité PEO/cellulose. Le résultat le plus remarquable tient à l'amélioration sensible de la tenue mécanique des films nanocomposites, au-delà de la température de fusion de la matrice, et ce dès les faibles taux de charge. Les résultats dépendent cependant du procédé utilisé pour l'élaboration du film.

Les films composites obtenus par coulée/évaporation révèlent une stabilisation thermomécanique spectaculaire du module pour des températures

pouvant atteindre 100°C. Les mesures de rhéométrie mettent en évidence le comportement viscoplastique de ces films. Ces effets ont été attribués à la formation d'un réseau percolant de NCC à travers les liaisons hydrogène. Un modèle de percolation rend compte de manière qualitative de l'existence de ce réseau.

Pour les films composites obtenus par extrusion, il apparaît que, du fait des sollicitations mécaniques importantes mises en œuvre, l'extrusion limite voire empêche la formation d'un réseau cellulosique percolé au sein de la matrice polymère. Le comportement en écoulement est viscoélastique, attestant d'une cohésion faible entre NCC. Du point de vue de la microstructure, la baisse des propriétés mécaniques et rhéologiques du film composite extrudé par rapport à celles du film composite coulé-évaporé semble être le résultat de trois effets combinés :

- la diminution des propriétés rhéologiques de la matrice, du fait de la scission des chaînes induites par l'extrusion (équation de MHS) ;
- l'agrégation des NCC, induite par le procédé d'extrusion, ce qui diminue la quantité de charges disponibles pour la formation d'un réseau (Fig. 8).
- la dégradation dimensionnelle des NCC de ramie lors de l'extrusion, qui réduit leur capacité à se connecter pour former un réseau (Fig. 9).

Les effets d'orientation des NCC pendant l'extrusion, qui pourraient également limiter la percolation, et donc le gain en tenue mécanique, sont quant à eux écartés dans cette étude.

Références

[1] Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F., Sanchez, J-Y., El Kissi, N., Dufresne, A. Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension. *Macromol.*, 37, 1386-1393 (2004).

[2] Favier V., Canova G.R., Cavaille´ J.-Y., Chanzy H., Dufresne A., Gauthier C. Nanocomposites from latex and cellulose whiskers. *Polym. Adv. Technol.*, 6, 351–355 (1995).

[3] Azizi Samir M.A.S., Alloin F., Dufresne A. A review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromol.*, 6, 612–626 (2005).

[4] Oksman K., Mathew A.P., Bondeson D., Kvien I. Manufacturing process of cellulose whiskers. *Compos. Sci. Technol.*, 66, 2776–2784 (2006).

[5] Bondeson D., Oksman K. Whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. *Compos. Part A*, 38, 2486–2492 (2007).

[6] De Menezes A.J., Siqueira G., Curvelo A.A.S., Dufresne A. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whisker reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer*, 50, 4552–4563 (2009).

[7] Habibi Y., Foulon L., Aguie-Beghin V., Molinari M., Douillard R.J. Langmuir-Blodgett films of cellulose nanocrystals: preparation and characterization. *Colloid Interf. Sci.*, 316, 388–397 (2007).

[8] Habibi Y., Dufresne A. Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharides nanocrystals. *Biomacromol.*, 9, 1974–1980 (2008).

[9] Angle´s M.N., Dufresne A. Plasticized/tunicin whiskers nanocomposites materials. 1. Structural analysis. *Macromol.*, 33, 8344–8353 (2000).

[10] Azizi Samir M.A.S., Alloin F., Sanchez J.-Y., Dufresne A. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). *Polymer*, 45, 4149–4157 (2004).

[11] Guo Y.Q., Liang X.H. The miscibility of cellulose-polyethylene glycol blends. *J. Macromol. Sci. B*, 38, 439–447 (1999).

[12] Azizi Samir M.A.S., Chazeau L., Alloin F., Cavaille´ J.-Y., Dufresne A., Sanchez J.-Y. POE based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. *Electrochim. Acta*, 50, 3897–3903 (2005).

[13] Costa L., Gad A.M., Camino G., Cameron G.G., Qureshi M.Y. Thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene oxide)-metal salt complexes. *Macromol.*, 25, 5512–5518 (1992).

[14] Alvarez V., Terenzi A., Kenny J.M., Vazquez A. Melt rheological behavior of starch-based matrix composites reinforced with short sisal fibers. *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1907–1914 (2004).

[15] Tang W.K., Neill W.K. Effect of flame retardants on pyrolysis and combustion of a-cellulose. *J. Polym. Sci. Part C*, 6, 65–79 (1964).

[16] Julien S., Chornet E., Overend R.P. Influence of acid pretreatment (H_2SO_4, HCl, HNO_3) on reaction selectivity in the vacuum pyrolysis of cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 27, 25–43 (1993).

[17] Kim D.Y., Nishiyama Y., Wada M., Kuga S. High-yield carbonization of cellulose by sulfuric acid impregnation. *Cellulose*, 8, 29–33 (2001).

[18] Roman M., Winter W.T. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Biomacromol.*, 5, 1671–1677 (2004).

[19] Scheirs J., Camino G., Tumiatti W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. *Eur. Polym. J.*, 37, 933–942 (2001).

[20] Chauvin C., Alloin F., Iojoiu C., Sanchez J.-Y. New polymer electrolytes based on ether sulfate anions for lithium polymer batteries. Part I: multifunctional ionomers: conductivity and electrochemical stability. *Electrochim. Acta*, 51, 5876–5884 (2006).

[21] Chauvin C., Ollivrin X., Alloin F., Le Nest J.-F., Sanchez J.-Y. Lithium salts based on oligoether sulfate esters. *Electrochim. Acta*, 50, 3843–3852 (2005).

[22] Takayanagi M., Uemura S., Minami S. Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of a crystalline polymer. *J. Polym. Sci. Part C*, 5, 113–122 (1964).

[23] Hammersley J. M. Percolation processes: lower bounds for the critical probability. *Ann. Math. Statist.*, 28 n°3, 790-795 (1957).

[24] Favier V., Dendievel R., Canova R., Cavaille, J.Y., Gilormini P. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. *Acta Mat.*, 45, 1557–1565 (1997).

[25] Bréchet Y., Cavaillé J.Y., Chabert E., Chazeau L., Dendievel R., Flandin L., Gauthier C. Polymer based nanocomposites: Effect of filler-filler and filler-matrix interactions. *Adv. Eng. Mat.*, 3, 571-577 (2001).

[26] Dufresne A., Cavaille´ J.-Y., Helbert W. Thermo-plastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part II: effect of processing and modeling. *Polym. Comp.*, 18, 198–210 (1997).

[27] de Gennes P.G. *Scaling Concepts in Polymer, Physics*. Cornell University Press, Ithaca, p 223 (1979).

[28] Kvien S., Oksman K. Orientation of cellulose nanowhiskers in polyvinyl alcohol (PVA). *Appl. Phys. A*, 87, 641–643 (2007).

[29] Pathi S., Jayaraman K. Effects of extrusion on fiber length in sisal fiber-reinforced polypropylene composites. *Int. J. Mod. Phys. B*, 20, 4607–4612 (2006).

[30] Bengtsson M., Le Baillif M., Oksman K. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fiber polypropylene composites. *Compos. Part A*, 38, 1922–1931 (2007).

[31] Bossard F., El Kissi N., D'Aprea A., Alloin F., Sanchez J.-Y., Dufresne A. Influence of turbulent flow on rheological properties of aqueous solutions of high molecular weight PEO. *Rheol. Acta*, 49, 529–540 (2010).

[32] Flory P.I. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, p 495 (1953).

[33] Azizi Samir M.A.S., Alloin F., Gorecki W., Sanchez J.-Y., Dufresne A. Nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 108, 10845–10852 (2004).

[Abridged English version]

Influence of processing on poly(oxyethylene)/cellulose whiskers nanocomposite films

Polymer nanocomposites were prepared from poly(oxyethylene) PEO as the matrix and high aspect ratio cellulose whiskers as the reinforcing phase. Nanocomposite films were obtained either by extrusion or by casting-evaporation process. Resulting films were characterized using microscopies, differential scanning calorimetry, thermogravimetry and mechanical and rheological analyses. A thermal stabilization of the modulus of the cast-evaporated nanocomposite films for temperatures higher than the PEO melting temperature was reported. This behavior was ascribed to the formation of a rigid cellulosic network within the matrix. The rheological characterization showed that nanocomposite films have the typical behavior of solid materials. For extruded films, the reinforcing effect of whiskers is dramatically reduced, suggesting the absence of a strong mechanical network or at least, the presence of a weak whiskers percolating network. Rheological, mechanical and microscopy studies were involved in order to explain this behavior.