

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Sciences et Technologie
Département de Génie des Procédés

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Matériaux

Présentée par
AMIOR Aicha

THÈME

**Synthèse et caractérisation des polysaccharides (des nouveaux
biopolymères) à partir de la biomasse végétale locale**

Soutenue le : 24/06/2023

Devant le Jury composé de :

LAHIOUEL Yasmina	Professeur	Univ. de 8 Mai 1945 Guelma	Présidente
SATHA Hamid	Professeur	Univ. de 8 Mai 1945 Guelma	Rapporteur
CHAGUETMI Salem	Professeur	Univ. de 8 Mai 1945 Guelma	Examinateur
SERIDI Lynda	Professeur	Univ. de 8 Mai 1945 Guelma	Examinatrice
BENSOUILAH Nadjia	Professeur	USTHB Alger	Examinatrice
DELIMI Rachid	Professeur	Université d'Annaba	Examinateur

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Ce travail de thèse de doctorat a été réalisé au sein du laboratoire des Silicates, Polymères et des Nanocomposites (LSPN), de l'université 8 mai 1945 Guelma en collaboration avec l'école polytechnique de Turin, Italie et l'université de Mons, Belgique.

A Monsieur le Professeur Hamid SATHA, université 8 mai 1945 Guelma, qui m'a fait l'honneur d'encadrer ce travail, pour son présence continuelle, son guide, son soutien, ses encouragements et ses conseils. Mes sincères remerciements.

Mes remerciements vont également à nos collaborateurs étrangers, particulièrement, Mme le professeur Roberta Bongiovanni, Madame le Docteur Sara Dalle Vacche de l'école polytechnique de Turin, Italie pour l'accueil au sein de leur laboratoire, pour les discussions scientifiques et toute leur contribution à ce travail. Monsieur Fouad Laoutid, Madame Antoniya Toncheva et le Professeur Philippe Dubois trouvent ici ma reconnaissance pour leur contribution à concrétiser ma deuxième publication dans le journal Materials.

Mes remerciements vont ensuite à Mme le Professeur Lahiouel Yasmina, présidente de ce jury, les membres : Mme le professeur Séridi Lynda, Mme le Professeur Bensouilah Nadjia, Messieurs les professeurs Chaguetmi Salem et Délimi Rachid. Qu'ils trouvent ici toutes et tous l'expression de ma sincère gratitude.

A tout le personnel du laboratoire LSPN Guelma, en particulier, Docteur Layachi Abdelheq, Docteur Louaer Ali & Docteur Taibi Ahmed. Aussi, mes remerciements vont à tout le personnel du département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Merci....

A ma famille

Abstract

This thesis aims to develop new recyclable composite materials with reduced environmental impact and improved barrier properties (to water vapor), suitable for packaging, using the bio-based and biodegradable reinforcing agent - cellulose nanofibers (NFC), with environmentally friendly processes, such as photopolymerization, and uncover process-property relationships for tailoring performance (structural, thermomechanical properties and barriers).

Firstly, the nanocellulose was extracted from hemp bast fibers. A chemical pretreatment with NaOH and NaClO₂ allowed the removal of most of the non-cellulosic components of the fibers. After, the chemically pretreated fibers were mechanically defibrillated using a High Speed Homogenizer. The influence of mechanical treatment times was analyzed.

The obtained Nanocellulose suspension was composed of short nanofibrils with widths of 5–12 nm, stacks of nanofibrils with widths of 20–200 nm, and some larger fibers. With longer treatment times, a slight decrease in thermal stability of NFC was found while no changes in the crystallinity index of NFC were detected. Moreover, paper was formed from NFC with respect to mechanical treatment times. The properties of the nanopaper prepared with the hemp nanocellulose were similar to those of nanopapers prepared with wood pulp-derived rod-like nanofibrils.

Secondly, the obtained Nanocellulose was used in combination with a commercially available soybean oil epoxidized acrylate for the fabrication of fully biobased composite films. Furthermore, the weight fraction of NFC also varied.

The cured composites were self-standing, flexible, relatively transparent films with a white color.

Finally, to ensure a packaging function, a material must have suitable mechanical, optical and barrier properties, and as the competition is ambitious between biomaterials with its traditional analogue from petrochemicals in terms of performance/price, a comparative study, of barrier responses, between two bio composites based on two acrylic matrices of different nature was considered.

Keywords: photopolymerization; biobased composites; cellulose nanofibers; soybean oil epoxidized acrylate; hemp; barrier properties; packaging.

Résumé

Cette thèse vise à développer de nouveaux matériaux composites recyclables avec un impact environnemental réduit et des propriétés barrières (à la vapeur d'eau) améliorées, adaptés à l'emballage, en utilisant l'agent de renforcement biosourcé et biodégradable - les nanofibres de cellulose (NFC), avec des procédés respectueux de l'environnement, tels que la photopolymérisation. Ainsi découvrir les relations processus-structure pour adapter les performances (propriétés structurales, thermomécaniques et barrières).

Premièrement, la nanocellulose a été extraite des fibres libériennes de chanvre. Un prétraitement chimique avec NaOH et NaClO₂ a permis d'éliminer la plupart des composants non cellulosiques des fibres. Ensuite, les fibres prétraitées chimiquement ont été défibrillées mécaniquement à l'aide d'un homogénéisateur à grande vitesse. L'influence des temps de traitement mécanique a été analysée.

La suspension de nanocellulose obtenue était composée de nanofibrilles courtes d'une largeur de 5 à 12 nm, d'empilements de nanofibrilles d'une largeur de 20 à 200 nm et de quelques fibres plus grosses. Avec des temps de traitement plus longs, une légère diminution de la stabilité thermique des NFC a été constatée alors qu'aucun changement dans l'indice de cristallinité de NFC n'a été détecté. De plus, le papier a été formé à partir de NFC en ce qui concerne les temps de traitement mécanique. Les propriétés du nanopapier préparé avec la nanocellulose de chanvre étaient similaires à celles des nanopapiers préparés avec des nanofibres en forme de tige dérivées de bois.

Deuxièmement, la nanocellulose obtenue a été utilisée en combinaison avec un acrylate époxydé d'huile de soja pour la fabrication de films composites entièrement biosourcés. De plus, la fraction pondérale de NFC variait également.

Les composites durcis étaient des films autoportants, flexibles, relativement transparents de couleur blanche.

Enfin, pour assurer une fonction d'emballage, un matériau doit avoir des propriétés mécaniques, optiques et barrières adaptées, et comme la concurrence est ambitieuse entre les biomatériaux et son analogue traditionnel de la pétrochimie en termes de performances/prix, une étude comparative, des réponses barrières, entre

deux biocomposites à base de deux matrices acryliques de natures différentes a été considérés.

Mots clés : photopolymérisation ; composites biosourcés; nanofibres de cellulose; acrylate époxydé d'huile de soja; chanvre; propriétés barrières; emballage

ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى تطوير مواد مركبة جديدة قابلة لإعادة التدوير ذات تأثير بيئي منخفض وخصائص حاجز محسنة (لبخار الماء) ، مناسبة للتغليف ، باستخدام عامل تقوية قائم على أساس حيوي وقابل للتحلل - ألياف السليلوز النانوية (NFC) ، مع عمليات صديقة للبيئة ، مثل البلمرة الضوئية، والكشف عن علاقات البنية-العملية لتكييف الأداء (الخصائص والحواجز الهيكلية والميكانيكية الحرارية).

أولاً ، تم استخراج النانوسليلوز من ألياف لحاء القنب. سمحت المعالجة الكيميائية باستخدام NaOH و NaClO_2 بإزالة معظم المكونات غير السليلوزية للألياف. بعد ذلك ، تمت إزالة رجفان الألياف المعالجة كيميائياً ميكانيكياً باستخدام الخالط عالي السرعة. تم تحليل تأثير أوقات المعالجة الميكانيكية.

يتكون معلق النانوسليلوز الذي تم الحصول عليه من ألياف نانوية قصيرة بعرض 5-12 نانومتر ، وأكوام من الألياف النانوية بعرض 20-200 نانومتر ، وبعض الألياف الأكبر. مع فترات العلاج الأطول، تم العثور على انخفاض طفيف في الاستقرار الحراري لـ NFC بينما لم يتم الكشف عن أي تغييرات في مؤشر التبلور لـ NFC. علاوة على ذلك ، تم تشكيل الورق من NFC فيما يتعلق بأوقات المعالجة الميكانيكية. كانت خصائص الورقة النانوية المحضرة باستخدام نانوسليلوز القنب مماثلة لتلك الخاصة بالأوراق النانوية المحضرة بألياف نانوية شبيهة بالقضيب مشتقة من لب الخشب.

ثانياً ، تم استخدام النانوسليلوز الذي تم الحصول عليه مع زيت فول الصويا إيبوكسيد أكريلات لتصنيع أغشية مركبة قائمة على أساس حيوي بالكامل. علاوة على ذلك ، تباينت أيضاً نسبة وزن NFC. كانت المركبات المعالجة عبارة عن أغشية قائمة بذاتها ومرنة وشفافة نسبياً بلون أبيض.

أخيراً ، لضمان وظيفة التغليف ، يجب أن تتمتع المادة بخصائص ميكانيكية وبصرية وحاجز مناسبة ، وبما أن المنافسة طموحة بين المواد الحيوية مع نظيرتها التقليدية من البتروكيماويات من حيث الأداء / السعر ، أنجزنا دراسة مقارنة ، لاستجابات الحاجز ، بين مركبين حيويين يعتمدان على مصفوفتين أكريليك ذات طبيعة مختلفة.

الكلمات المفتاحية: بلمرة ضوئية ؛ مركبات ذات أساس حيوي ؛ ألياف السليلوز النانوية ؛ إيبوكسيد أكريلات زيت فول الصويا ؛ قنب ؛ خصائص الحاجز ؛ التعبئة والتغليف.

Introduction

Figure 1: Demande et production mondiale/européenne de matières plastiques.. 2

Chapitre I

Figure I.1: Structure chimique de la cellulose..... 10

Figure I.2 : Ponts hydrogène intra et inter moléculaires dans la cellulose..... 11

Figure I.3: Structure semi-cristalline d'une chaîne de cellulose 11

Figure I.4: Structure hiérarchique de la cellulose d'une échelle moléculaire à une micro-échelle..... 11

Figure I.5 : Micrographies de : (a) une nanofibre de cellulose électrofilée ; (b) NCC à partir de tige de maïs ; (c) cellulose bactérienne et (d) NFC à partir du bois..... 12

Figure I.6 : Représentation schématique de l'individualisation des nanofibres de cellulose (NFC) et des nanocristaux de cellulose (NCC) à partir de cellulose..... 14

Figure I.7: Schéma de principe de « l'arbre » de production des NFC..... 16

Figure I.8 : Diagramme schématique de l'activité des types de cellulase : endoglucanase, cellobiohydrolase I et II et β -glucosidase..... 19

Figure I.9 : Aspect visuel typique des suspensions de NFC produites en utilisant différentes conditions de traitement..... 20

Figure I.10: Consommation énergétique en fonction du procédé..... 21

Figure I.11: Les procédés mécaniques de production des NFC..... 21

Figure I.12: Applications potentielles des NFC dans divers domaines..... 22

Figure I.13 : Nombre annuel de publications scientifiques et de brevets utilisant les mots clés : cellulose nanofibrillée, cellulose microfibrillée, nanofibres de cellulose et nanofibrilles de cellulose..... 23

Figure I.14 : Poids des nanofibres de cellulose sur le volume total de nanocelluloses dans le marché mondial-2014..... 24

Figure I.15 : Transparence des films NFC..... 25

Figure I.16 : Aspect visuel de: (a) suspension aqueuse NFC-TOMPO-oxydisée à 0,25% en poids et fabriquée à partir de celle-ci: (b) hydrogel et (c) aérogel..... 26

Figure I.17 : Représentation schématique d'un matériau composite.....	27
Figure I.18 : Organigramme des différents composites renforcés.....	28
Figure I.19 : Classification des composites fabriqués à partir de NFC en fonction de la matrice utilisée.....	31
Figure I.20 : Représentation schématique du nombre de publications traitant notamment des NFC, des applications nanocomposites et répartition du nombre avant et après l'année de démarrage de ce projet.....	32
Chapitre II	
Figure II.1 : Le chanvre industriel (<i>Cannabis sativa</i> L.).....	44
Figure II.2 : Les différentes variétés du cannabis sativa.....	45
Figure II.3 : Coupe transversale de la tige de chanvre.....	46
Figure II.4: La distribution de la fibre libérienne et de l'écorce dans une tige de chanvre.....	46
Figure II.5 : Morphologie de la plante « <i>Cannabis sativa</i> ».....	47
Figure II.6 : La répartition des pays cultivant du chanvre industriel (orange) dans le monde.....	48
Figure II.7 : Principaux domaines d'usage du chanvre.....	49
Figure II.8: Structure chimique de (a) l'huile de soja époxydée acrylatée (OSEA), (b) nanofibres de cellulose (NFC).....	51
Figure II.9: Procédure expérimentale pour la production des NFCs à partir de chanvre.....	52
Figure II.10 : Procédure expérimentale pour la production des films composites NFC/OSEA.....	54
Figure II.11: Spectromètre Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA).....	56
Figure II.12 : Diffractomètre Panalytical X'Pert PRO (Panalytical, Almelo).....	57
Figure II.13: Thermo-microbalance TG 209 F1 Libra (NETZSCH-Gerätebau GmbH Italia, Vérone, Italie).....	58
Figure II.14 : Microscopie électronique à balayage à émission de champ Quanta 200 (FEI, Japon).....	58
Figure II.15 : Microscope Axio Imager M1 (Carl Zeiss, Allemagne).....	59
Figure II.16 : Spectrophotomètre UV-visible JENWAY 6850 UV/Vis (Cole-Parmer, Stone, Staffordshire, UK).....	60

Figure II.17 : Système d'essai électromécanique universel (UTS) INSTRON 3366.....	61
Figure II.18 : Instrument d'angle de contact CAM-PLUS (Tantec Inc., USA)...	61
Figure II.19 : Analyseur de perméabilité MultiPerm (Extra Solution produit par PermTech, S.r.l., Pieve Fosciana (LU), Italie).....	62
Figure II.20 : Micromètre Lhomargy.....	63
Chapitre III	
Figure III.1 : (a) fibres de chanvre non traitées, (b) fibres traitées aux alcalis et (c) fibres blanchies.....	67
Figure III.2 : Spectres FTIR des fibres de chanvre avant et après traitement chimique et des NFC traitées avec différents temps de traitement mécanique.....	71
Figure III.3 : Diffractogrammes de rayons X des fibres de chanvre avant et après traitement chimique et des NFC traitées avec différents temps de traitement mécanique.....	73
Figure III.4 : Indice de cristallinité et température de début de dégradation des NFC en fonction des temps de traitement mécanique.....	74
Figure III.5 : (a) Thermogrammes TG et (b) DTG des fibres de chanvre avant et après traitement chimique et des NFC traitées avec différents temps de traitement mécanique.....	74
Figure III.6 : Images montrant l'évolution des dimensions des fibres de chanvre ; (a) fibres brutes, (b) fibres coupées, (c) micrographie optique des fibres coupées dans lesquelles les dislocations apparaissent sous forme de lignes sombres transversales, indiquées par les flèches ; (d) fibres après le traitement alcalin; (e) fibres après le traitement de blanchiment.....	78
Figure III.7 : Images MEB des fibres de chanvre après chaque étape de prétraitement montrant l'apparence de leur surface: (a) les fibres hachées (avant traitement); (b) et (c) après le traitement alcalin et (d) après le traitement de blanchiment.....	79
Figure III.8 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de NFC traitées avec différents temps de traitement mécanique.....	82
Figure III.9 : Les longueurs et largeurs des fibres de chanvre après chaque étape de prétraitement. Les points de données mesurés sont affichés à proximité des cases correspondantes.....	83

Figure III.10 : Images MET de la suspension nanocellulose à (a) un faible grossissement, (b) un grossissement intermédiaire et (c) un grossissement élevé. Dans toutes les images, des exemples de fibrilles individuelles sont encerclés et des exemples de piles de fibrilles sont indiqués par des flèches.....	83
Figure III.11 : Nanocellulose de chanvre après décantation pendant 1 h (1 h) et 12 jours (12 j) dans différents solvants (E = eau, E/E = eau/éthanol, E/A = eau/acétone).....	84
Figure III.12 : Photos des composites : (a) OSEA -NFC-F, (b) OSEA-NFC-E...	85
Figure III.13 : Spectres FTIR (a) film NFC pur, (b) résine époxy acrylate d'huile de soja, (c) des composites ; OSEA-NFC-F et (d) OSEA-NFC-E, non durcis (sans UV) et durcis pendant différents temps d'irradiation UV.....	87
Figure III.14: Clivage homolytique du 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone (Darocur 1173).....	88
Figure III.15 : Agrandissement de la bande de suivi, à 809 cm^{-1} , en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV.....	89
Figure III.16 : Conversion en fonction du temps des doubles liaisons acrylate pour les composites OSEA/NFC irradiés sous air (symboles pleins) et protégés de l'air au moyen d'un film PP (symboles creux).....	90
Figure III.17 : Conversion des doubles liaisons acrylate en fonction du temps pour des composites OSEA/NFC durcis à $100, 130$ et 140 mW.cm^{-2} sous azote..	91
Figure III.18 : Conversion des doubles liaisons acrylates en fonction du temps pour les composites F-NFC et E-NFC irradiés à 100 mW.cm^{-2} sous azote.....	92
Figure III.19: Conversion des doubles liaisons acrylate en fonction du temps d'irradiation pour des composites OSEA/NFC durcis avec des concentrations croissantes en Darocur 1%, 2% et 3% en masse.....	93
Figure III.20 : Diffractogrammes de rayons X des films NFC et des composites non polymérisés et polymérisés à 120 s.....	94
Chapitre IV	
Figure IV.1 : Angle de contact à l'eau des papiers NFC en fonction du temps de traitement mécanique.....	104
Figure IV.2 : (a) Porosité et (b) taille moyenne des pores dans le papier NFC traité avec différents temps de traitement mécanique.....	105

Figure IV.3 : Résistance à la traction du papier NFC préparé avec différents temps de traitement mécanique.....	107
Figure IV.4: Courbes de contrainte-déformation du film NFC pur, de la résine époxy acrylate pure et du composite NFC/OSEA.....	109
Figure IV.5 : Mesures de transmission de la lumière en fonction de la longueur d'onde pour le film NFC pur, la résine époxy acrylate d'huile de soja durcie uniquement et le film composite NFC/OSEA.....	110
Figure IV.6 : Transmission de vapeur d'eau du film NFC pur, de l'époxy acrylate pure et du composite NFC/OSEA.....	110
Chapitre V	
Figure V.1 : Photos des composites : (a) PEGDA-NFC-F, (b) PEGDA-NFC-E, (c) OSEA-NFC-F et (d) OSEA-NFC-E.....	120
Figure V.2 : Images MEB de (a) PEGDA-NFC-F, (b) PEGDA-NFC-E, (c) OSEA-NFC-F et (d) OSEA-NFC-E.....	121
Figure V.3 : Spectres FTIR des composites avant et après des temps d'irradiation donnés : (a) PEGDA-NFC-F, (b) PEGDA-NFC-E, (c) OSEA-NFC-F et (d) OSEA-NFC-E.....	122
Figure V.4 : Conversion α des doubles liaisons acryliques en fonction du temps d'irradiation pour les composites PEGDA-NFC et les composites OSEA-NFC. La ligne horizontale pointillée indique une conversion $\alpha = 0.8$	123
Figure V.5 : Thermogrammes DSC des 1 ^{er} et 2 ^{ème} cycles de chauffage pour (a) PEGDA-NFC-F et (b) OSEA-NFC-F.....	124
Figure V.6 : Courbes ATG et dérivée première pour (a, c) les composites à base de PEGDA et (b, d) les composites à base d'OSEA.....	125
Figure V.7: Courbes contrainte-déformation pour les composites à base de PEGDA et à base d'OSEA.....	126
Figure V.8 : Perméabilité à la vapeur d'eau $[(g \cdot mm)/(m^2 \cdot 24h \cdot mmHg)]$ en fonction de l'humidité relative pour (a) les composites à matrice PEGDA ; (b) les composites à matrice OSEA ; (c) des composites à faible teneur en NFC, par rapport à une feuille NFC ; et (d) les composites à teneur élevée en NFC.....	128

Chapitre I

Tableau I.1: Teneur en cellulose de quelques fibres naturelles.....	9
Tableau I.2: Degré de polymérisation de la cellulose issue de différentes sources.....	10
Tableau I.3: Types de nanocellulose et leurs propriétés caractéristiques.....	13
Tableau I.4 : Différentes méthodes utilisées pour réaliser le processus d'alcalinisation.....	17
Tableau I.5 : Différentes méthodes utilisées pour réaliser le processus de blanchiment.....	18
Tableau I.6 : Applications des composites polymères à base de nanofibres de cellulose comme matériaux d'emballage alimentaire.....	33

Chapitre II

Tableau II.1 : Caractéristiques botaniques de la plante selon la classification APG II.....	44
Tableau II.2: La liste des produits chimiques utilisés.....	50

Chapitre III

Tableau III.1: Composition chimique des fibres de chanvre non traitées et traitées chimiquement en comparaison avec d'autres matériaux cellulosiques.....	69
Tableau III.2: Comparaison des températures de début de dégradation entre les fibres cellulosiques brutes et purifiées de différentes sources lignocellulosiques..	76
Tableau III.3 : Descriptions des échantillons : concentration de monomère, concentration finale de NFC et épaisseur de film.....	85

Chapitre IV

Tableau IV.1: Propriétés mécaniques du film NFC pur, de la résine acrylate époxydé d'huile de soja pure polymérisé et des composites NFC/OSEA.....	108
Tableau IV.2: Transmission de vapeur d'eau du film NFC pur, de l'époxy acrylate d'huile de soja et du composite NFC/OSEA.....	111

Chapitre V

Tableau V.1 : Descriptions des échantillons ; type et concentration de monomère, concentration finale de NFC et épaisseur du film.....	119
---	-----

Tableau V.2 : Propriétés en traction des composites à base de PEGDA et à base d’OSEA avec différentes compositions : module de Young E et résistance à la traction, σ	126
Tableau V.3: Perméabilité à la vapeur d'eau des composites à base de PEGDA et d’OSEA, comparée aux valeurs de la littérature pour les films de cellulose, les composites et les polymères.....	129

Introduction générale.....	1
1. Contexte.....	1
2. Objectifs.....	3
3. Plan de thèse.....	4
Référence.....	6
Chapitre I : Aperçu bibliographique	
I.1. Introduction.....	8
I.2. De la cellulose aux nanocellulose.....	8
I.2.1. La cellulose.....	8
I.2.1.1. La structure chimique.....	9
I.2.1.2. La structure hiérarchique	11
I.2.2. La nanocellulose : termes et typologie.....	12
I.2.2.1. Les nanocristaux de cellulose.....	14
I.2.2.2. Les nanofibres de cellulose.....	15
I.2.2.3. La nanocellulose bactérienne.....	15
I.2.2.4. Les nanofibres de cellulose électrofilées.....	15
I.2.3. La production de nanofibres de cellulose.....	16
I.2.3.1. Partie technique.....	16
I.2.3.1.1. Les étapes des prétraitements.....	17
A. Le prétraitement primaire.....	17
B. Le prétraitement secondaire.....	18
B.1. L'hydrolyse enzymatique.....	18
B.2. Le prétraitement chimique.....	19
I.2.3.1.2. La défibrillation mécanique.....	20
I.2.3.2. Partie économique.....	22
I.2.3.2.1. Caractérisation du marché des NFC.....	22
I.2.4. Les nanofibres de cellulose sous différentes formes.....	24
I.2.4.1. Les suspensions.....	24
I.2.4.2. Les poudres.....	24
I.2.4.3. Les films.....	24

I.2.4.4. Les hydrogels.....	26
I.2.4.5. Les aérogels.....	26
I.3. Les matériaux composites.....	27
I.3.1. Définition.....	27
I.3.1.1. Le renfort.....	28
I.3.1.2. La matrice.....	28
I.3.1.2.1. Les thermodurcissable.....	29
I.3.1.2.2. Les thermoplastiques.....	29
I.3.2. Les biocomposites.....	30
I.3.3. Les nanocomposites.....	30
I.3.3.1. Les nanocomposites polymères à base de nanofibres de cellulose.....	30
I.3.3.1.1. La performance des composites à base de nanocellulose comme matériaux d'emballage alimentaire.....	32
I.4. Conclusion.....	33
Références.....	35
Chapitre II : Matériaux, Méthodes et Techniques Expérimentales	
II.1. Introduction.....	43
II.2. Matériaux.....	43
II.2.1. Matière végétale : Source de la cellulose.....	43
II.2.1.1. Généralité sur le chanvre industriel.....	44
II.2.1.1.1. Classification.....	45
II.2.1.1.2. Morphologie du chanvre.....	45
II.2.1.1.3. Composition chimique.....	48
II.2.1.1.4. Production du chanvre dans le monde.....	48
II.2.1.1.5. Utilisation du chanvre et de ses coproduits.....	49
II.2.2. Produits chimiques.....	49
II.3. Méthodes.....	51
II.3.1. Préparation des suspensions de nanofibres de cellulose.....	51
II.3.1.1. Dégraissage des fibres.....	51
II.3.1.2. Traitement alcalin.....	51
II.3.1.3. Processus de blanchiment.....	51
II.3.1.4. Traitement mécanique.....	52
II.3.2. Production de nanopapier NFC.....	52

II.3.3. Préparation des résines et des composites OSEA/NFC.....	53
II.3.3.1. Photopolymérisation des composites.....	53
II.4. Techniques de caractérisation.....	54
II.4.1. Analyse de la composition chimique.....	54
II.4.2. Rendement du processus.....	55
II.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	56
II.4.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	56
II.4.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	57
II.4.6. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	58
II.4.7. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
II.4.8. Microscopie électronique à transmission (MET).....	59
II.4.9. Microscopie optique.....	59
II.4.10. Test de compatibilité.....	59
II.4.11. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	60
II.4.12. Essai de traction.....	60
II.4.13. Examen de l'angle de contact.....	61
II.4.14. Transmission de vapeur d'eau.....	61
II.4.15. Porosité.....	63
II.5. Conclusion.....	63
Références.....	64
Chapitre III : Résultats et Discussion	
III.1. Introduction.....	67
III.2. Caractérisation des nanofibres de cellulose.....	67
III.2.1. Apparence physique.....	67
III.2.2. Composition chimique.....	68
III.2.3. Changements structurels.....	70
III.2.4. Cristallinité.....	72
III.2.5. Propriétés thermiques.....	74
III.2.6. Morphologie.....	77
III.2.6.1. Évolution des dimensions et morphologie des fibres lors du prétraitement chimique.....	77
III.2.6.2. Morphologie des fibres lors du traitement mécanique.....	80
III.2.7. Compatibilité de la nanocellulose avec les solvants.....	84

III.3. Caractérisation des films composites OSEA/NFC.....	85
III.3.1. Analyse FTIR.....	86
III.3.1.1. Etude cinétique de la photopolymérisation.....	88
III.3.1.1.1. Les paramètres influençant la cinétique de la photopolymérisation radicalaire.....	89
A. La présence d'oxygène.....	89
B. L'intensité d'irradiation UV.....	91
C. La concentration NFC/résine.....	91
D. La concentration en photoamorceur.....	92
III.3.2. Étude des propriétés des matériaux.....	93
III.3.2.1. Diffraction des rayons X.....	93
III. Conclusion.....	94
Références.....	96
Chapitre IV : Propriétés barrières des films composites NFC/OSEA	
IV.1. Introduction.....	104
IV.2. Etudes des propriétés barrières des films 100 % NFC.....	104
IV.2.1. Mouillabilité.....	104
IV.2.2. Propriétés de traction.....	107
IV.3. Etudes des propriétés barrières des films composites NFC/OSEA.....	108
IV.3.1. Propriétés mécaniques.....	108
IV.3.2. Propriétés optiques.....	109
IV.3.3. Transmission de vapeur d'eau.....	110
IV.4. Conclusion.....	112
Références.....	113
Chapitre V : Etude comparative entre deux biocomposites : PEGDA/NFC- OSEA/NFC	
V.1. Introduction.....	118
V.2. Caractéristiques des films composites.....	118
V.2.1. Étude Morphologique.....	120
V.2.2. Analyse structurale.....	121
V.2.3. Comportement thermique.....	123
V.2.4. Comportement mécanique.....	125
V.2.5. La perméabilité à la vapeur d'eau.....	127

V.3. Conclusion.....	131
Références.....	132
Conclusion générale et perspectives.....	135
Production scientifique	

Liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique
CB: Cellulose bactérienne
COV : Composés organiques volatils
DP : Degré de polymérisation
DRX : Diffraction des rayons X
DSC : Analyse calorimétrique différentielle
E : Module de Young
Eq: Equation
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HR : L'humidité relative
MEB : Microscopie Electronique à balayage
MET : Microscopie Electronique à Transmission
n : Nombre de motifs glucopyranose
NFC : Nanofibres de cellulose
NCC : Nanocristaux de cellulose
OSEA : L'huile de soja époxydée acrylatée
PE : Polyéthylène
PEGDA : Polyéthylène glycol diacrylate
PET : Polyéthylène téréphtalate
PI : photoinitiateur
PP : Polypropylène
PS : Polystyrène
PVC : Polychlorure de vinyle
PVDF : Polyfluorure de vinylidène
PVE: Perméabilité à la vapeur d'eau
T : température
TEMPO : Radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle
 ΔP : gradient de pression partielle de vapeur d'eau
 σ : Résistance à la traction

Introduction générale

1. Contexte

Dans le contexte actuel, il est courant d'entendre parler de pollution, de développement durable, de recyclage, et bien d'autres termes liés aux enjeux environnementaux et économiques. De plus, les images choquantes des plages recouvertes de déchets plastiques sont alarmantes. Cette pollution est la conséquence logique d'une accumulation de déchets plastiques générés au fil des années.

Cependant, malgré les problèmes causés, les emballages sont difficiles à remplacer, car ils font partie de la vie quotidienne de la société moderne. Au niveau mondial, leur production est passée de 1,5 million de tonnes en 1950 à presque 370 millions de tonnes en 2019 dont la demande européenne est d'environ 51 millions de tonnes. Quatre secteurs représentent les trois quarts de la demande totale, avec à leur tête les emballages (40 %) (Figure 1). Une part importante des matériaux d'emballage est actuellement constituée de plastiques à base de polymères d'origine pétrochimique. Toutefois, ces matériaux d'origine fossile présentent des inconvénients majeurs : origine non renouvelable, coût indexé sur le cours du pétrole, faible recyclabilité, impact environnemental [1-3].

La recherche de matériaux biodégradables, issus de sources renouvelables, comme alternative aux matériaux à base de pétrole a été principalement motivée par la conscience de la société et des gouvernements à l'état alarmant des problèmes environnementaux. Dans ce contexte, l'intérêt pour les biopolymères, en particulier pour les matériaux d'emballage, est particulièrement important, et ces matériaux sont destinés à rivaliser avec les plastiques traditionnels à base de pétrole. Cependant, une telle concurrence est ambitieuse, car les plastiques traditionnels (PET, PE, PP, PVC, PS, etc.) présentent des caractéristiques exceptionnelles, en raison de leur faible coût, de leur transparence, de leurs propriétés mécaniques et des barrières, ce qui en fait d'excellents matériaux d'emballages [4-5].

Parmi ces biopolymères, la cellulose. Ce biopolymère est effectivement le polymère le plus abondant sur Terre. Sa production annuelle par photosynthèse est estimée à 10^{11} - 10^{12} tonnes. Avec le développement de la technologie, la cellulose a suscité un grand intérêt pour sa nouvelle forme de «nanocellulose ; en particulier les nanofibres de cellulose-NFC». Ces nanofibres sont extraites de la biomasse lignocellulosique par des procédés de défibrillation chimique, enzymatique et/ou mécanique des fibres de cellulose jusqu'à l'échelle nanométrique [6-7].

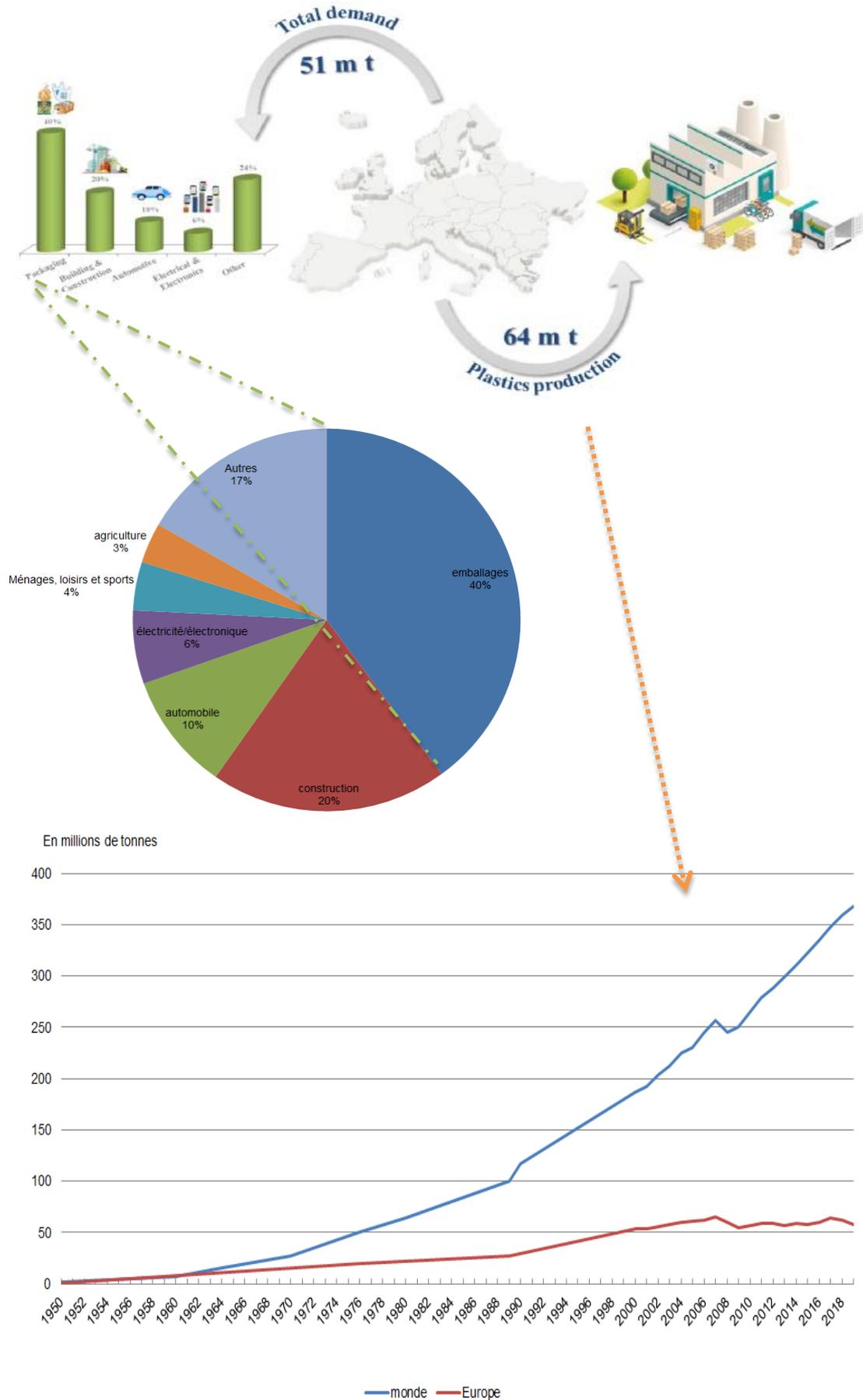


Figure 1 : Demande et production mondiale/européenne de matières plastiques

En raison des dimensions fines de ses éléments et la présence de groupes hydroxyles, permettant de fortes interactions inter- et intramoléculaires, les NFC sont capables de former des réseaux tridimensionnels compacts avec possibilité d'utilisation dans des films résistants mécaniquement, avec de bonnes propriétés de barrière aux gaz (O_2 , CO_2 , N_2) et aux graisses, capables de concurrencer les matériaux d'emballage susmentionnés. Cependant, leurs applications sont limitées par plusieurs facteurs. Les NFC sont sensibles à l'eau et à l'humidité, ce qui limite leur performance de barrière dans des conditions humides [8-9].

De nombreux groupes de recherche se sont concentrés sur l'amélioration de ces propriétés de barrière et de ces performances, en particulier grâce à la technologie « biocomposite », qui est devenue une approche du mélange des biopolymères avec différentes propriétés, en tirant parti des meilleures propriétés de chaque composant individuel. Par conséquent, les NFC ont été combinées avec des matrices polymères thermoplastiques ou thermodurcissables réticulées. Ces composites sont généralement produits par des procédés thermiques qui demandent à la fois du temps et de l'énergie [10].

Pour augmenter la durabilité des matériaux biosourcés, l'utilisation des procédés respectueux de l'environnement est préférable. Le durcissement photoinduit est une technologie verte qui combine de faibles besoins énergétiques et des taux de réaction élevés à température ambiante, aucun besoin de solvants et de faibles émissions de composés organiques volatils (COV) [11].

La photopolymérisation radicalaire des monomères (méth)acryliques multifonctionnels est le processus de durcissement photoinduit le plus largement utilisé à la fois pour les applications courantes (par exemple, l'industrie des adhésifs et des revêtements) et pour les technologies avancées (microélectronique et optoélectronique, stockage de données holographiques, microlithographie et nanolithographie, etc.) [12].

2. Objectifs

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire LSPN Guelma et s'inscrit pleinement dans le cadre de compétitivité de la recherche actuelle de promotion d'une société «verte», avec une économie durable et efficace dans l'utilisation des ressources, par des actions clés telles que le développement de technologies de procédés innovantes et de matériaux durables et améliorés à impact environnemental réduit, de l'approvisionnement et de la transformation à la fin de vie.

Ce projet de thèse vise à développer des matériaux composites recyclables aux propriétés barrières améliorées, adaptés aux applications d'emballage, valorisant les sous-produits industriels biosourcés, selon les principes de l'économie circulaire, avec des procédés conviviaux et respectueux de l'environnement, comme la photopolymérisation.

Afin d'atteindre cet objectif global, on a quatre sous-objectifs de recherche spécifiques :

OB1. Obtenir des nanofibres de cellulose (NFC) à partir de la biomasse végétale.

OB2. Durcissement par photopolymérisation, une technologie verte avec de faibles besoins énergétiques, un fonctionnement à température ambiante et de faibles émissions de COV.

OB3. Produire des composites biopolymère (Acrylate époxydé d'huile de soja)/NFC avec des propriétés de barrière à la vapeur d'eau destinés à être utilisés comme matériau d'emballage (OB3.1) et découvrir les relations processus-structure pour adapter les performances (propriétés structurelles, thermomécaniques et barrières) (OB3.2).

3. Plan de thèse

Ce manuscrit de thèse débute par une introduction générale et se termine par une conclusion générale. Il s'articule autour de cinq chapitres :

- Le chapitre I propose une revue de la littérature du contexte général de cette étude, avec un état de l'art plus détaillé du domaine des nanocelluloses, notamment celui des nanofibres de cellulose (NFC) : Caractéristiques fonctionnelles et méthodes de production, ainsi que, celui des multi-phases. Matériaux comprenant à la fois des résines thermoplastiques ou thermodurcissables et des matériaux de nanocellulose, avec un accent particulier sur les applications d'emballage alimentaire.
- Le chapitre II décrit l'ensemble des matériaux et des méthodes utilisés pour la préparation des nanofibres de cellulose à partir de sources alternatives comme la biomasse lignocellulosique (le chanvre) et de leur incorporation dans l'acrylate époxydé à base de l'huile de soja pour la production de bio-nanocomposites.
- Le chapitre III regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et propose une discussion sur les phénomènes observés.

- Le chapitre IV mis l'accent sur les relations entre l'évolution de la structure et les propriétés barrières des films composites NFC/L'acrylate époxydé d'huile de soja pour application emballage.
- Le chapitre V présente une comparaison, des réponses barrières, entre deux biocomposites à base de deux matrices acryliques de natures différentes.

Références

- [1] Ayuso, C.F., Agüero, A.A., Hernández, J.A.P., Santoyo, A.B., Gómez, E.G. High oxygen barrier polyethylene films. *Polym. Compos.* 2017, 25, 571–582.
- [2] Magalhães, S., Alves, L., Medronho, B., Romano, A., Rasteiro, M.d.G. Microplastics in ecosystems: From current trends to bio-based removal strategies. *Molecules.* 2020, 25, 3954.
- [3] Sangroniz, A., Zhu, J.B., Tang, X., Etxeberria, A., Chen, E.Y.X., Sardon, H. Packaging materials with desired mechanical and barrier properties and full chemical recyclability. *Nat. Commun.* 2019, 10, 1–7.
- [4] Han, J.W., Ruiz-Garcia, L., Qian, J.P., Yang, X.T. Food packaging: A comprehensive review and future trends. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2018, 17, 860–877.
- [5] De Souza Machado, A.A., Kloas, W., Zarfl, C., Hempel, S., Rillig, M.C. Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems. *Global Change Biol.* 2018, 24, 1405–1416.
- [6] Amior, A., Satha, H., Vitale, A., Bongiovanni, R., Dalle Vacche, S. Photocured Composite Films with Microfibrillated Cellulose: A Study of Water Vapor Permeability. *Coatings.* 2023, 13, 297.
- [7] Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., Bras, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Ind. Crops Prod.* 2016, 93, 2–25.
- [8] Ferrer, A., Pal, L., Hubbe, M. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. *Ind. Crops Prod.* 2017, 95, 574–582.
- [9] Hubbe, M.A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L., Rojas, O.J. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. *BioResources.* 2017, 12, 2143–2233.
- [10] Tyagi, P., Lucia, L.A., Hubbe, M.A., Pal, L. Nanocellulose-based multilayer barrier coatings for gas, oil, and grease resistance. *Carbohydr. Polym.* 2019, 206, 281–288.
- [11] Bongiovanni, R., Vacche, S.D., Vitale, A. Photoinduced Processes as a Way to Sustainable Polymers and Innovation in Polymeric Materials. *Polymers.* 2021, 13, 2293.
- [12] Tehfe, M., Louradour, F., Lalevée, J., Fouassier, J.P. Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry. *Appl. Sci.* 2013, 3, 490–514.

Chapitre I

Aperçu bibliographique

I.1. Introduction

Pour établir le contexte de ce travail de thèse, ce premier chapitre bibliographique est constitué de plusieurs parties, en lien avec les discussions proposées ultérieurement.

Nous commencerons donc par une description de la cellulose, sa structure hiérarchique et ses propriétés physico-chimiques. Nous détaillerons ensuite le cas particulier des nanofibres de cellulose (NFC), le matériau aux propriétés mécaniques et optiques exceptionnelles, à faible densité, à caractère renouvelable et biodégradable, ce qui le rend prometteur pour des applications dans des domaines différents tels que les composites, l'emballage, les adhésifs, la biomédecine et l'automobile [1].

La NFC est la substance d'intérêt pour cette étude d'où sa production à partir de la biomasse lignocellulosique est le thème dominant de ce chapitre. Les nanofibres de cellulose peuvent être extraites des fibres cellulosiques en utilisant des méthodes de désintégration mécanique ; cependant, il existe un fort besoin d'utiliser des voies alternatives afin de faciliter la fibrillation des fibres et de réduire la consommation d'énergie pendant le processus de production [2]. Dans ce contexte, il est connu d'appliquer des techniques d'oxydation chimique ou d'hydrolyse enzymatique en combinaison avec un traitement mécanique.

Enfin, une partie sera consacrée à la description du contexte des composites. Matériaux comprenant à la fois des résines thermoplastiques ou thermodurcissables et des matériaux de nanocellulose, avec un accent particulier sur leur application comme matériau d'emballage alimentaire.

I.2. De la cellulose aux nanocellulose

I.2.1. La cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur Terre. C'est le constituant majoritaire des parois cellulaires, où elle assure le soutien des organismes végétaux, avec une teneur variant de 30 % à 90 %. Sa production annuelle par photosynthèse est estimée à 10^{11} - 10^{12} tonnes. Le tableau I.1 résume la composition en cellulose de quelques fibres naturelles [1-2].

La cellulose peut être extraite d'une grande variété de sources, comme le bois (feuillus et résineux), les fibres de graines (coton), les fibres libériennes (lin, chanvre, jute, ramie), certaines espèces animales (tuniciers), les champignons et les bactéries, avec différentes teneurs en cellulose [3].

Tableau I.1: Teneur en cellulose de quelques fibres naturelles [4]

Fibre	Teneur en cellulose (%)
Coton	95-99
Sisal	65,8
Lin	64,1
Jute	64,4
Ramie	68,6

Ce polymère est un matériau renouvelable, biodégradable et non toxique. De plus, c'est une source polyvalente pour différents produits obtenus par sa modification chimique [5].

I.2.1.1. La structure chimique

En 1839, le chimiste français Anselme PAYEN, a déterminé la composition chimique élémentaire de la cellulose: 44 % carbone, 6 % hydrogène et le reste étant de l'oxygène. Sa formule chimique ($C_6H_{10}O_5$) ne sera établie que bien plus tard en 1913 [6].

Chimiquement parlant, la cellulose est un homopolymère linéaire composé d'un enchaînement d'unités D-glucopyranose, en conformation chaise 4C_1 , liées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1→4). Deux unités anhydroglucopyranose, tournées l'un par rapport à l'autre, composent le cellobiose, qui est l'unité répétitive (Figure I.1). Chaque unité d'anhydroglucopyranose a six atomes de carbone avec trois groupements hydroxyles libres : les carbones 2 et 3 portent deux fonctions alcools secondaires, tandis que le carbone 6 porte une fonction alcool primaire [7-8].

Les extrémités d'une chaîne de cellulose ne sont pas identiques chimiquement: une des extrémités, dont le carbone anomère est libre et donc en équilibre avec la forme aldéhyde, dite réductrice. L'autre extrémité, dont le carbone anomère est engagé dans une liaison glycosidique et qui possède une fonction alcool secondaire libre sur le C4, dite non réductrice [9].

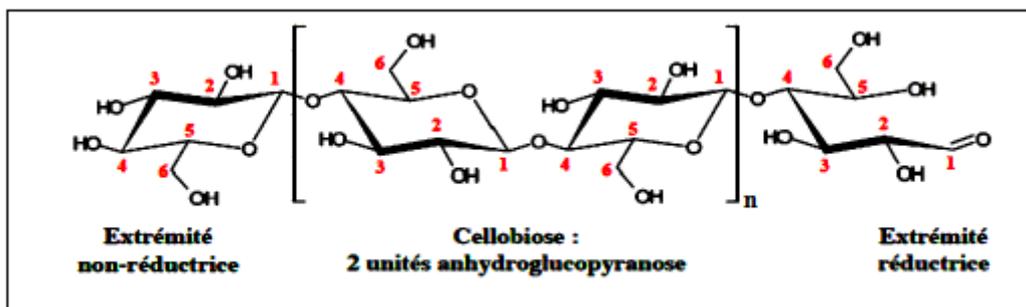


Figure I.1: Structure chimique de la cellulose

Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose, qui correspond au nombre de motifs glucopyranose (n) constituant une chaîne de cellulose, varie en fonction de la source de cellulose et de la méthode d'isolement ou de purification (par exemple, 200 à 500 dans la cellulose régénérée et 1000 dans les pâtes kraft blanchies) comme a été révélé dans le tableau I.2. Il peut varier de quelques centaines à des millions d'unités de glucose [10-11].

Tableau I.2: Degré de polymérisation de la cellulose issue de différentes sources [12]

Source de la cellulose	DP
Algue Valonia	26500
Coton	2000-14000
Cellulose bactérienne	800-10000
Pulpe de bois	300-1700
Cellulose commerciale	250
Lin, Chanvre, Ramie	10000

À l'échelle moléculaire, la disposition des hydroxyles libres des glucoses permet l'établissement de liaisons hydrogènes intramoléculaires, stabilisant la cellulose dans son orientation linéaire ce qui lui confère une certaine rigidité, et des liaisons intermoléculaires qui relient plusieurs macromolécules et les maintiennent disposées parallèlement (Figure I.2). Ainsi, l'association de nombreuses chaînes de cellulose favorise l'établissement d'un état solide ordonné, pseudo cristallin et permet la formation de microfibrilles [13].

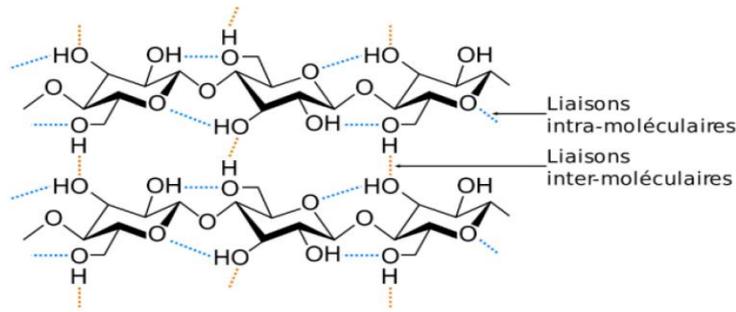


Figure I.2 : Ponts hydrogène intra et inter moléculaires dans la cellulose [14]

La cellulose possède une structure semi-cristalline, c'est-à-dire, comprend des régions cristallines (ordonnées) et des régions amorphes (désordonnées) (Figure I.3) [1].

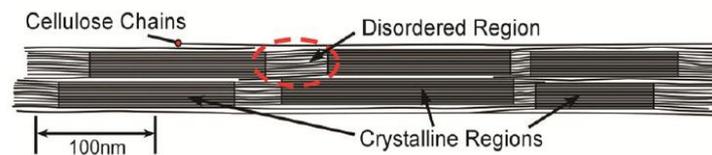


Figure I.3: Structure semi-cristalline d'une chaîne de cellulose [15]

I.2.1.2. La structure hiérarchique

La biosynthèse de la cellulose par les plantes n'est pas encore entièrement comprise. Cependant, il a été suggéré que les chaînes de cellulose sont synthétisées par des complexes protéiques (également appelés rosettes) présents dans la paroi cellulaire. Ces rosettes contiennent six « lobes » et chacun d'eux peut synthétiser six chaînes cellulosiques. Une fois les chaînes formées, elles co-cristallisent pour former des nanofibrilles à 36 chaînes (également appelées fibrilles élémentaires) d'une largeur de 3 à 5 nm. Ces nanofibrilles sont composées à la fois de régions cristallines et amorphes moins ordonnées, et elles sont combinées en faisceaux pour former des microfibrilles (10-60 nm), qui s'assemblent ensuite pour former des fibres de cellulose (10-30 μm) (Figure I.4) [2, 16].

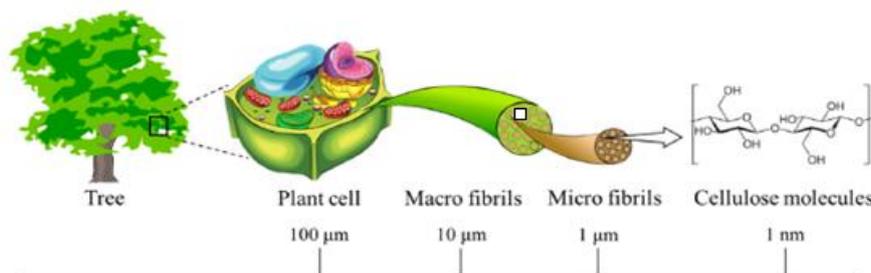


Figure I.4: Structure hiérarchique de la cellulose d'une échelle moléculaire à une micro-échelle.

En effet, sous leur forme naturelle, les fibres de cellulose sont incluses dans une matrice à base d'hémicellulose et de lignine comme un composite naturel [2].

I.2.2. La nanocellulose : termes et typologie

Les particules de cellulose avec au moins une dimension à l'échelle nanométrique (1 à 100 nm) sont appelées nanocellulose. La nanocellulose peut être classée en deux grandes catégories; les nanocristaux de cellulose (NCC) et les nanofibres de cellulose (NFC). Bien que tous les types soient similaires dans la composition chimique, ils sont différents en morphologie, taille des particules, cristallinité et certaines propriétés en raison de la différence de sources et de méthodes d'extraction. La cellulose bactérienne et les nanofibres de cellulose électrofilées sont également considérées comme des nanocelluloses (Figure I.5). Cependant, les NCC et les NFC sont beaucoup plus courants.

Les principales propriétés caractéristiques sont résumées dans le tableau I.3 [17-18].

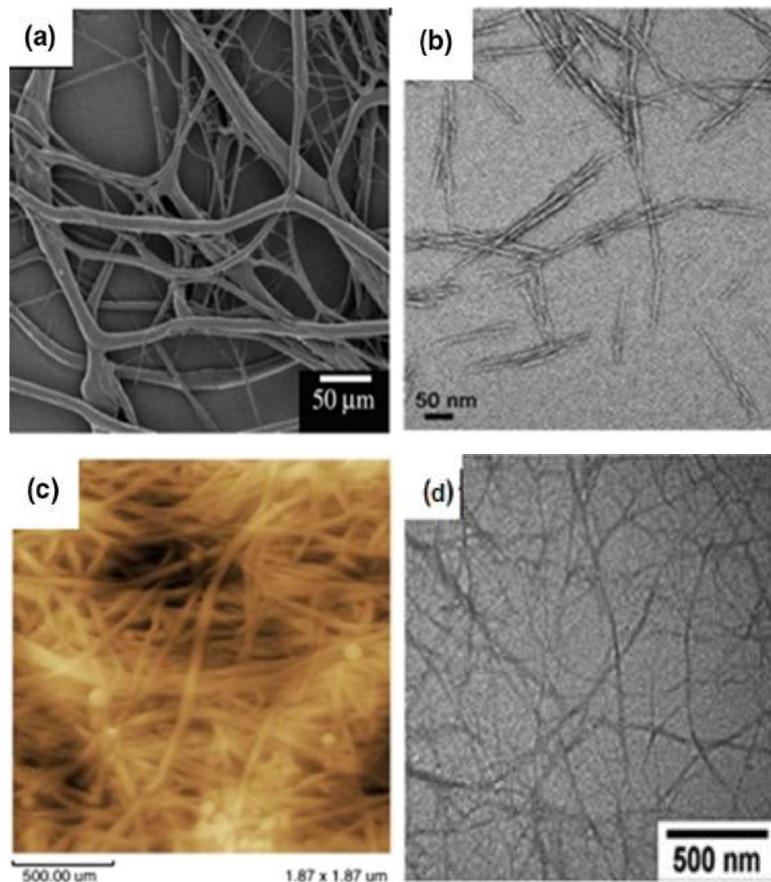


Figure I.5 : Micrographies de : (a) une nanofibre de cellulose électrofilée ; (b) NCC à partir de tige de maïs ; (c) cellulose bactérienne et (d) NFC à partir du bois [18]

Tableau I.3: Types de nanocellulose et leurs propriétés caractéristiques [19]

Types de nanocellulose		NCC	NFC	CB
Terminologie et nomenclature		Nanocristaux de cellulose, Cellulose nanocristalline,	Nanofibrille de cellulose, Nanofibre de cellulose, Cellulose nanofibrillée, Cellulose microfibrillée	Cellulose bactérienne, Cellulose microbienne
Propriétés de la structure	Diamètre (nm)	3-50	10-100	20-100
	Longueur (nm)	100-500	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$
	Cristallinité (%)	~ 90	50-90	84-89
Propriétés mécaniques	Module de Young (GPa)	50-140	50-160	78
	Résistance à la traction (GPa)	8-10	0.8-1	0.2-2

Les NCC et les NFC sont produits par désintégration des fibres de cellulose en particules nanométriques (processus de haut en bas) (Figure I.6), tandis que la cellulose bactérienne et les nanofibres de cellulose électrofilées sont générées par une accumulation de nanofibres (processus ascendant) à partir de sucres de faible poids moléculaire par des bactéries ou à partir de cellulose dissoute par électrofilage, respectivement [20].

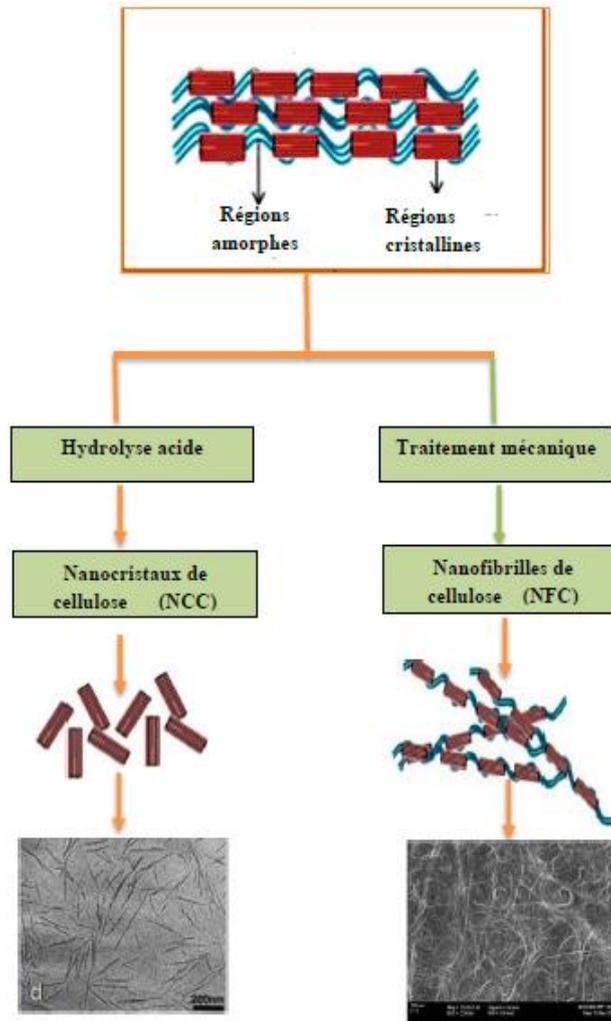


Figure 1.6 : Représentation schématique de l'individualisation des nanofibrilles de cellulose (NFC) et des nanocristaux de cellulose (NCC) à partir de cellulose [21]

I.2.2.1. Les nanocristaux de cellulose

Les NCC ont été produits pour la première fois par Rånby en utilisant l'hydrolyse acide de fibres de cellulose dispersées dans l'eau [22]. Divers types de traitements acides, tels que les acides chlorhydriques, sulfuriques et phosphoriques ont été utilisés pour produire les NCC. L'acide sulfurique concentré est couramment utilisé. Dans cette méthode, l'acide dégrade les régions amorphes de la cellulose et laisse intacte les régions cristallines. Cependant, les conditions opératoires utilisées pendant l'hydrolyse, telles que le temps de réaction, la température et la concentration en acide sont essentielles pour contrôler le rendement et la qualité des NCC. Généralement, des NCC en forme de tige sont produits avec un diamètre de 3 à 35nm et une longueur de 200 à 500 nm [23].

I.2.2.2. Les nanofibres de cellulose

Les NFC sont des agrégations de fibrilles élémentaires contenant des pièces cristallines et amorphes, avec quelques micromètres de longueur et 10-100 nm de diamètre. Contrairement aux nanocristaux de cellulose droites, les NFC sont des nanoparticules longues et flexibles [20]. Turbak et Herrick ont découvert les NFC en passant une suspension aqueuse de pulpe de bois par un homogénéisateur à haute pression à plusieurs reprises. Après homogénéisation répétée, ils ont obtenu une dispersion diluée de NFC avec une apparence de gel [24].

I.2.2.3. La cellulose bactérienne

En 1886, Brown a rapporté pour la première fois la synthèse d'un matériau gélatineux extracellulaire dont la composition chimique était équivalente à la cellulose de la paroi cellulaire [25].

Certains genres de bactéries tels qu'Acétobacter, Rhizobium, Agrobacterium, Aerobacter, Achromobacter, Azotobacter, Salmonella, Escherichia et Sarcina produisent la cellulose dans le cadre de leurs processus métaboliques normaux. La CB est générée de manière aérobie dans des milieux de culture aqueux contenant une source de sucre. Le temps de traitement varie de quelques jours à deux semaines [26].

La CB a la même composition chimique que la cellulose végétale. Cependant, elle est exempte d'autres polymères, comme la lignine, l'hémicellulose et la pectine. Cette forte pureté et cette structure organisée donnent une cristallinité, une stabilité thermique et une résistance mécanique à la CB que la cellulose végétale.

La CB est assemblée en structure hiérarchique de nanofibrilles d'une largeur de 10 nm et d'une longueur supérieure à 2 μm . Elle a un DP dans la gamme de 3000 à 9000 et un indice de cristallinité de 80 à 90 % [27].

I.2.2.4. Les nanofibres de cellulose électrofilées

L'autre possibilité de produire de la cellulose avec des dimensions latérales nanométriques est l'électrofilage. Récemment, les fibres électrofilées à partir de cellulose et de ses dérivées ont suscité un intérêt évident. Pour les produire, la cellulose est d'abord dissoute dans un solvant approprié. Ensuite, une haute tension est appliquée à une gouttelette de solution de cellulose pour surmonter la tension superficielle et former un jet de la solution. Pendant qu'il passe dans l'air, le solvant s'évapore, formant un filament, qui est collecté sur une cible électriquement mise à la terre. Cette méthode peut être utilisée pour préparer des fibres de diamètre de plusieurs dizaines de nanomètres [28-29].

Cependant, des fibres électrofilées allant de quelques centaines de nanomètres à quelques microns de diamètre sont couramment produites. Cette technique est utilisée pour permettre la fabrication des matériaux nanofibreux avec des propriétés distinctives, telles que le grand rapport surface-volume, la porosité et la perméabilité élevée [30].

I.2.3. La production de nanofibres de cellulose

I.2.3.1. Partie technique

Au cours des dernières décennies, l'isolement des nanofibres de cellulose a été un défi en raison de la forte énergie requise par le processus de désintégration mécanique. Cependant, des recherches intensives ont été effectuées pour améliorer la fibrillation et réduire la demande énergétique. Des prétraitements biologiques et/ou chimiques telles que l'hydrolyse enzymatique, la carboxylation et la sulfonation semblent promettre de produire, d'une manière économique et efficace, des NFC avec différents types (Figure I.7). Par conséquent, ces nanofibres sont devenues plus attractives pour une application commerciale [31].

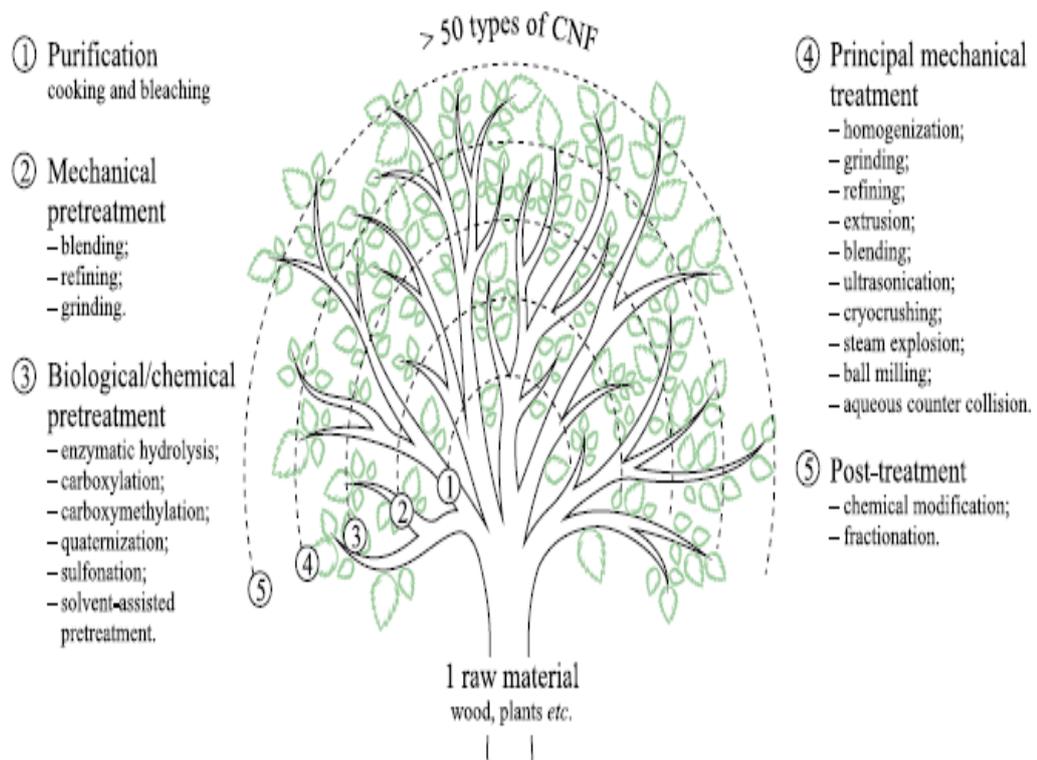


Figure I.7: Schéma de principe de « l'arbre » de production des NFC [31]

I.2.3.1.1. Les étapes des prétraitements**A. Le prétraitement primaire**

Cette étape de prétraitement est principalement effectuée à l'aide d'une solution alcaline contenant 1 à 5 % d'hydroxyde de sodium à température comprise entre 30 et 70 °C pendant 1 à 4 h, selon la concentration de la solution de NaOH utilisée (Tableau I.4). Le traitement alcalin élimine une certaine quantité de lignine, d'hémicellulose, de cire et d'huile. Il aide également à dépolymériser la structure native de la cellulose, à défibriller les microfibrilles externes et, par extension, à exposer les cristallites de courte longueur du matériau cellulosique [1-2].

Tableau I.4 : Différentes méthodes utilisées pour réaliser le processus d'alcalinisation [23-29].

Sources	Produits chimiques	Conditions
Noix de coco	Solution de NaOH à 2 % en poids	80 °C, 2 h, agitation mécanique, 2 fois
Kénaf	Solution de NaOH à 4 % en poids	80 °C, 3 h, agitation mécanique, 3 fois
	NaOH-AQ (anthraquinone)	45 min à 160 °C
	12 % NaOH, 0.15 % AQ	45 min à 120 °C
Balle de riz	Solution alcaline (4 % en poids de NaOH)	Mélange à reflux à 120 °C pendant 1 h dans un ballon
H. sabdariffa	Solution de NaOH à 2 % en poids	120 °C, 1 h
Coque de soja, Paille de blé	Solution de NaOH à 17,5 % en poids	2 h
Bois	3% en poids d'hydroxyde de potassium	80 °C, 2 h
	6 % en poids d'hydroxyde de potassium	80 °C, 2 h

Dans cette étape, le blanchiment ou l'acétylation des fibres est également effectué pour purifier davantage les fibres traitées avec NaOH, de manière à éliminer la lignine et l'hémicellulose restantes dans une large mesure, sinon complètement. Ces composants agissent comme matériau de cimentation dans les fibres. L'hémicellulose est un polysaccharide hydrosoluble tandis que la lignine est un composé organique complexe soluble en milieu alcalin. Par conséquent, le blanchiment vise à améliorer la qualité de la cellulose [1-2].

Tableau I.5 : Différentes méthodes utilisées pour réaliser le processus de blanchiment [23-29].

Sources	Produits chimiques	Conditions
Noix de coco	Chlorite de sodium, acide acétique glacial	60-70 °C, 1 h, agitation mécanique, 1-4 fois
Kénaf	2 % NaClO ₂ , 3 % acide acétique	70 °C , 180 min
	1.5 % NaOH, 1 % H ₂ O ₂	70 °C , 90 min
	1.25 % NaClO ₂ , 3 % acide acétique	70 °C , 90 min
	2 % NaClO ₂ , 3 % acide acétique, 1,2 % NaOCl	70 °C, 90 min 25 °C, 60 min
Balle de riz	Tampon acide acétique, solution aqueuse à 1,7 % en poids de NaClO ₂ et eau distillée	100-130 °C, 4 h, 4 fois
H. sabdariffa	Une solution de NaOH/acide acétique/hypochlorite de sodium	25 °C, 1 h
Bois	NaClO ₂ aqueux	75 °C, 1 h, 5 fois

B. Le prétraitement secondaire

B.1. L'hydrolyse enzymatique

Bolaski et al ont breveté l'utilisation de la cellulase pour améliorer la fibrillation de la cellulose dans le processus de fabrication du papier.

La cellulase fait référence à un groupe d'enzymes qui catalysent l'hydrolyse de la cellulose et augmentent sa fibrillation (Figure I.8). Les principaux types de cellulases sont l'endoglucanase, l'exoglucanase et la β -glucosidase. L'endoglucanase hydrolyse de manière aléatoire les liaisons β -1,4-glucosidiques, l'exoglucanase libère du cellobiose soluble ou du glucose à partir des extrémités de la chaîne et la β -glucosidase hydrolyse le cellobiose en glucose. L'utilisation d'une endoglucanase est préférée pour un prétraitement enzymatique car elle permet une hydrolyse sélective de la cellulose non cristalline et favorise le délaminage de la paroi cellulaire, alors que l'exoglucanase et la β -glucosidase seraient plutôt responsables de la libération d'unités glucoses et de la dépolymérisation [32].

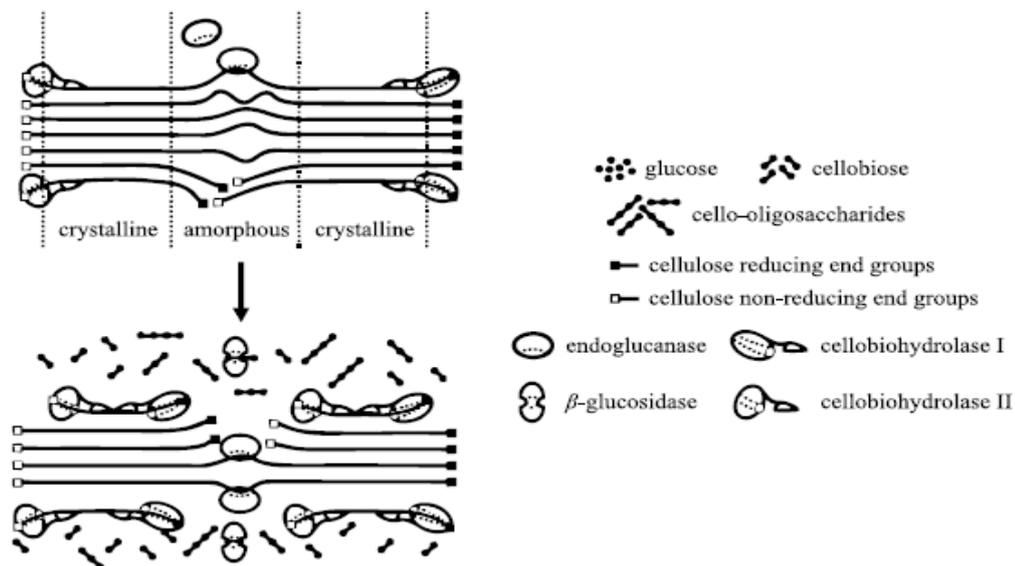


Figure I.8 : Diagramme schématisé de l'activité des types de cellulase : endoglucanase, cellobiohydrolase I et II et β -glucosidase

B.2. Le prétraitement chimique

- **L'oxydation ou la carboxyméthylation médiée par TEMPO.**

L'oxydation médiée par TEMPO consiste à oxyder le groupe alcool primaire C6 de la cellulose en groupes aldéhyde et carboxyle, induisant une répulsion entre les fibrilles. La carboxyméthylation consiste à substituer l'hydrogène du groupement alcool primaire en C6 de la cellulose par un groupement carboxyméthyle $\text{CH}_2\text{-COOH}$, induisant une répulsion entre les fibrilles et un effet stérique.

D'autres prétraitements chimiques sont rapportés dans la littérature, tels que l'oxydation periodate-chlorite, la sulfonation ou la quaternisation [33].

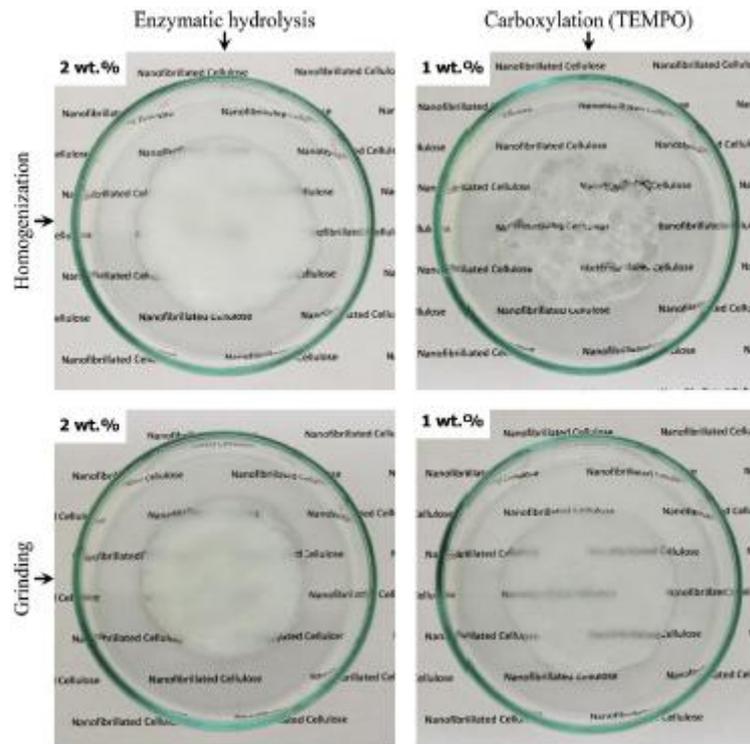


Figure I.9 : Aspect visuel typique des suspensions des NFC produites en utilisant différentes conditions de traitement.

.2.3.1.2. La défibrillation mécanique

Les principaux traitements mécaniques conventionnels utilisés pour la production de NFC sont réalisés avec un homogénéisateur à haute pression, ou un micro-broyeur. Le micro-broyeur consiste en une fibrillation par fort cisaillement induit par un petit espace entre deux disques striés en rotation [34].

La production des NFC par les techniques conventionnelles connaît de vraies limitations en raison de la grande consommation énergétique (Figure I.10).

Dans une politique actuelle de réduction des dépenses énergétiques, il convient d'utiliser des nouveaux procédés de préparation des NFC moins énergivores tels l'extrusion, l'ultrasonication, le cryocrushing comme alternative aux techniques conventionnelles (Figure I.11) [34].

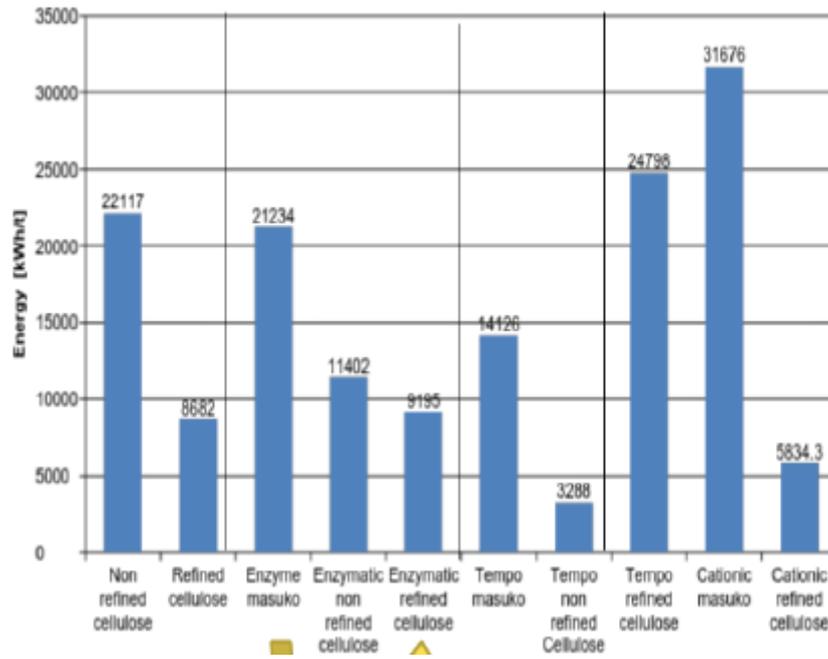


Figure I.10: Consommation énergétique en fonction du procédé

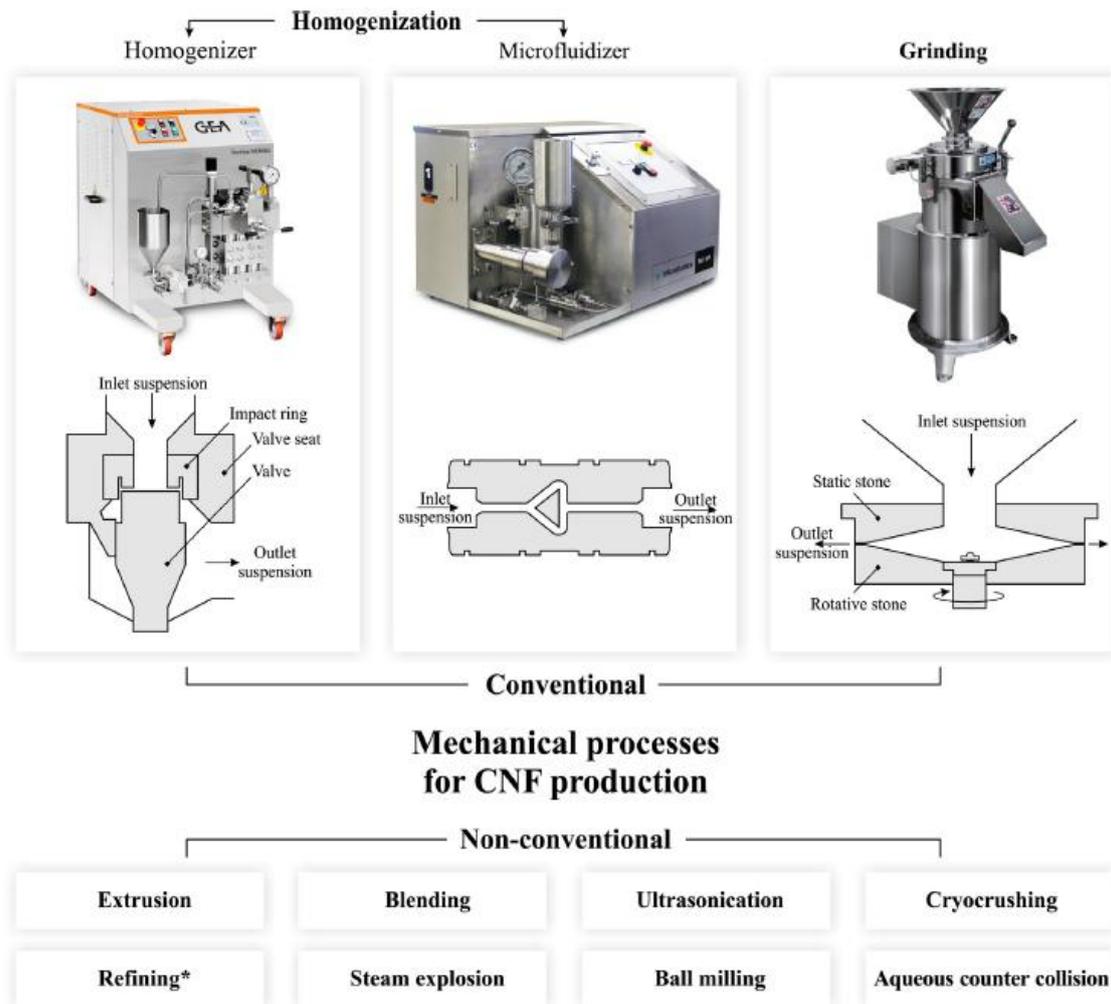


Figure I.11: Les procédés mécaniques de production des NFC

I.2.3.2. Partie économique

I.2.3.2.1. Caractérisation du marché des NFC

Ces dernières années sont devenues une véritable percée dans la production commerciale des nanofibres de cellulose et ces progrès ne semblent que s'étendre.

La production de nanocellulose est progressivement passée de l'échelle du laboratoire à l'échelle pilote, voire industrielle. En 2014, l'Université du Maine a construit une ligne de production pilote des NFC basée sur la méthode de raffinage mécanique, d'une capacité de production de 1 tonne par jour.

Actuellement, les lignes de production pilotes et industrielles de nanocellulose sont principalement localisées dans les pays développés, comme les États-Unis, le Canada, le Japon, la Suède et la Finlande [35-36].

Aujourd'hui, la nanofibre de cellulose est déjà disponible sur le marché en tant que produit commercial et suscite un grand intérêt pour une large gamme d'applications industrielles dans de nombreux secteurs principalement les matériaux composites (36 %), les papiers et cartons (20 %). L'autre 44 % sera consacré à la médecine, les produits pharmaceutiques et cosmétiques, les peintures et les revêtements, la filtration, l'emballage, les hydrogels et les aérogels (Figure I.12) [37].

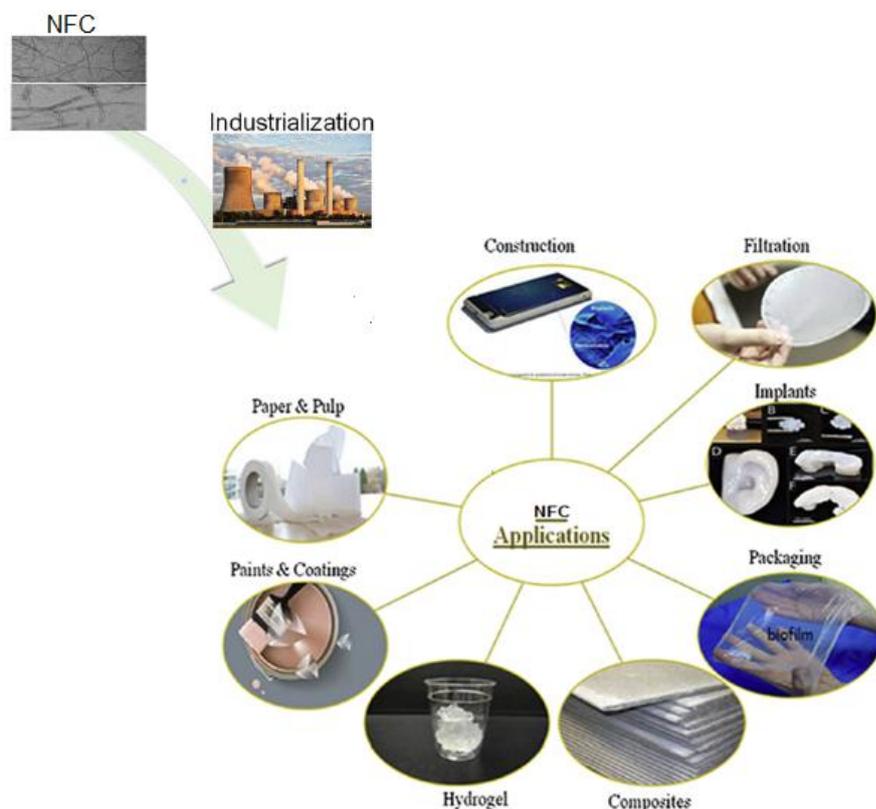


Figure I.12: Applications potentielles des NFC dans divers domaines [37].

Cet engouement que suscitent les NFC est également soutenu par le nombre annuel croissant de publications scientifiques, comme le montre la figure I.13.

Plusieurs universitaires d'horizons différents ont orienté leurs recherches en intégrant les concepts de (bio) et (nano) élargissant du même coup les applications des nanomatériaux cellulosiques. Il peut également améliorer l'empreinte environnementale de nombreuses industries en remplaçant les matériaux synthétiques ou pétrochimiques. Simultanément, les entreprises ont saisi cette opportunité.

La production industrielle des nanomatériaux de cellulose augmente rapidement avec plusieurs entreprises produisant déjà à l'échelle des tonnes par jour, intensifiant la recherche de produits viables dans de nombreux secteurs [38].

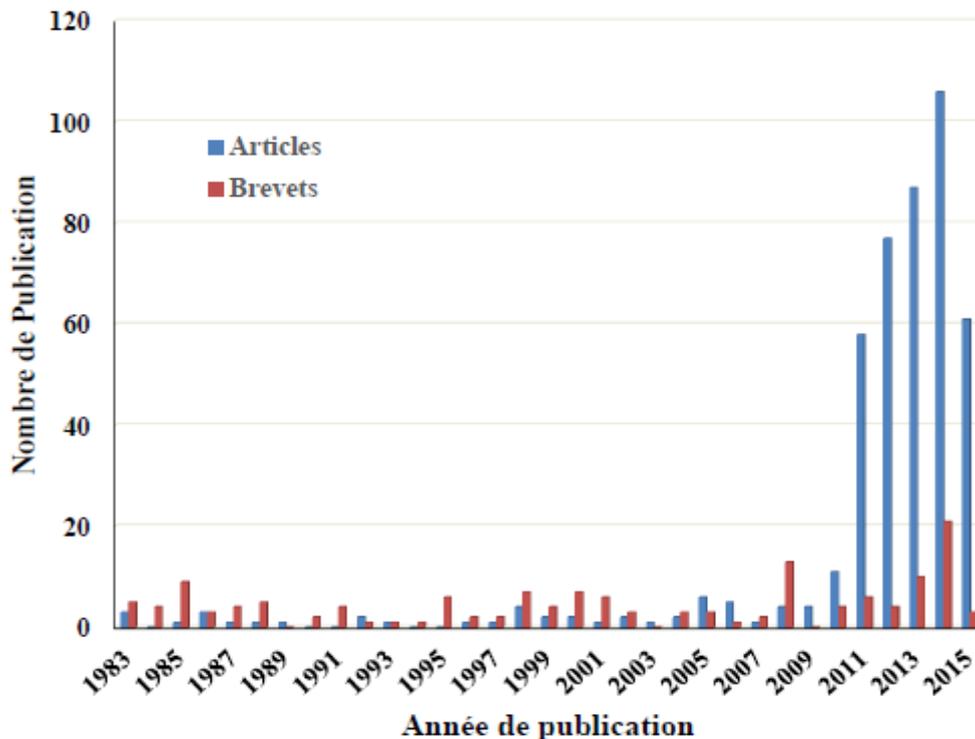


Figure I.13 : Nombre annuel de publications scientifiques et de brevets utilisant les mots clés : cellulose nanofibrillée, cellulose microfibrillée, nanofibres de cellulose et nanofibrilles de cellulose [38].

Les nanofibres représentent actuellement plus de la moitié du volume de nanoparticules de cellulose, soit environ 55%. Les industriels papetiers se penchent plutôt vers ces dernières, d'un point de vue innovation, puisqu'elles sont facilement incorporables dans un procédé papetier. Il faut noter que les nanocristaux de cellulose sont plutôt développés par les bioraffineries [39].

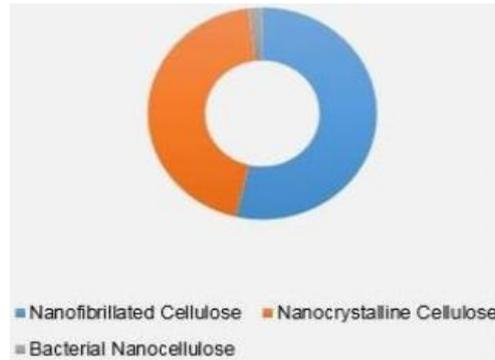


Figure I.14 : Poids des nanofibres de cellulose sur le volume total de nanocelluloses dans le marché mondial-2014.

I.2.4. Les nanofibres de cellulose sous différentes formes

I.2.4.1. Les suspensions

Les NFC sont généralement produites sous la forme de suspensions aqueuses, qui possèdent un comportement rhéofluidifiant, thixotrope et semblable à un gel.

I.2.4.2. Les poudres

L'utilisation de NFC dans une gamme d'applications industrielles est limitée pour plusieurs raisons. Premièrement, la NFC a un caractère hydrophile élevé, ce qui se traduit par des suspensions aqueuses très visqueuses à faible teneur en solides. Deuxièmement, la cellulose a tendance à s'agréger de manière irréversible en séchant. Ainsi, l'un des enjeux est de produire une poudre sèche de NFC à structure nanométrique préservée. Cela peut offrir des avantages dans le stockage, le transport et les applications industrielles.

Un certain nombre de méthodes ont été étudiées pour le séchage des NFC, par exemple le séchage au four, le séchage par pulvérisation, la lyophilisation ou le séchage supercritique [40].

I.2.4.3. Les films

Les suspensions de NFC peuvent être séchées pour obtenir des films, également appelés nanopapiers. Plusieurs méthodes peuvent être appliquées pour produire de tels films, par exemple, le séchage à l'air, la filtration sous pression suivie d'un pressage à chaud ou par pulvérisation [40].

Les films NFC possèdent des propriétés mécaniques, optiques et barrières spécifiques qui méritent d'être soulignées. Le module élastique des films NFC peut approcher 20 GPa et leur résistance peut atteindre 240 MPa.

Cependant, en général, des valeurs de 10 GPa et 100 MPa sont obtenues pour le module d'élasticité et la résistance à la traction, respectivement, avec une contrainte à la rupture de 5 %. Les films NFC ne sont pas redispersibles dans l'eau, ce qui est dû à une forte liaison hydrogène entre les nanofibres [41].

Le film NFC a généralement un niveau élevé de transparence (80 à 90 %) qui peut être amélioré par le polissage de leur surface (Figure I.15) [41].

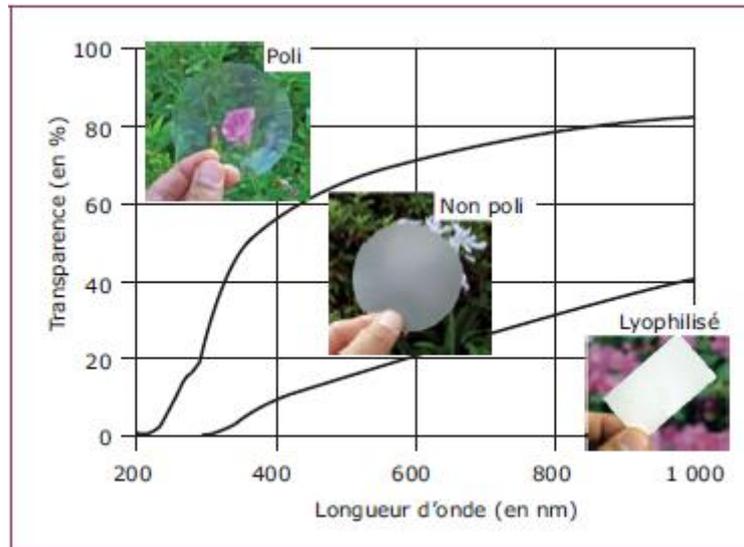


Figure I.15 : Transparence des films NFC

Les films NFC sont connus pour avoir de hautes propriétés de barrière à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Syverud et Stenius ont rapporté des valeurs de $17,75 \pm 0,75 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$ pour le taux de transmission d'oxygène (TTO) à 23 °C et 0% d'humidité relative, ce qui satisfait aux exigences de TTO dans les emballages. D'autre part, Auline a également signalé un taux de transmission de la vapeur d'eau de $70,3 \text{ g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ et $2000 \text{ g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ à une humidité relative de 50 % et 80 %, respectivement [42].

Un avantage de ces films est leur résistance à divers solvants, tels que le méthanol et le toluène. De plus, grâce à une modification chimique ou physique, ces propriétés pourraient être améliorées. Par conséquent, les films NFC peuvent potentiellement être utilisés comme barrières pour l'emballage [43].

I.2.4.4. Les hydrogels

Les suspensions des NFC à de faibles concentrations en cellulose apparaissent sous forme de fluides visqueux (Figure I.16a) [44].

Cependant, elles peuvent être converties en hydrogels (Figure I.16b), c'est-à-dire des matériaux hydrophiles à structure hautement en réseau, qui peuvent contenir une grande quantité d'eau tout en conservant leur forme.

Ces hydrogels ont un grand potentiel d'application dans des domaines tels que l'ingénierie tissulaire, l'administration des médicaments, les capteurs, les lentilles de contact et la purification [44].

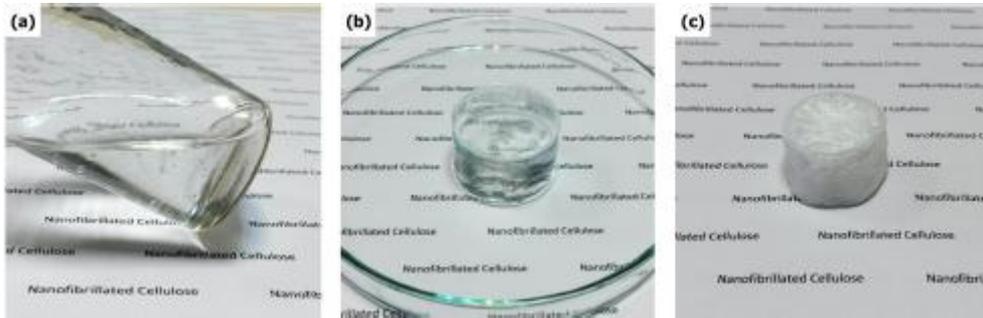


Figure I.16 : Aspect visuel de: (a) suspension aqueuse NFC-TOMPO-oxydisée à 0,25% en poids et fabriquée à partir de celle-ci: (b) hydrogel et (c) aérogel.

I.2.4.5. Les aérogels

Les aérogels NFC (Figure I.16c) sont des matériaux poreux de type éponge produits en remplaçant le milieu liquide dans des suspensions ou des hydrogels par de l'air. Ainsi, en préservant le réseau NFC tridimensionnel (3D) pendant la déshydratation, des aérogels avec une surface spécifique élevée, une faible densité et une porosité élevée peuvent être obtenus.

Les aérogels NFC ont d'abord été préparés par Pääkkö à partir des suspensions aqueuses des NFC utilisant la lyophilisation.

Des aérogels d'une densité d'environ $0,02 \text{ g.cm}^{-3}$, une porosité de 98 à 98,7 % et une surface spécifique de $20 \text{ à } 70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ont été obtenus en appliquant plusieurs techniques de lyophilisation. Ainsi, les aérogels NFC ont un potentiel d'utilisation en tant qu'adsorbants, supports pour les catalyseurs, la libération des médicaments et l'isolation thermique et acoustique [44-45].

I.3. Les matériaux composites

I.3.1. Définition

D'une manière générale, on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites lorsque les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer toutes les propriétés souhaitées en terme de légèreté, rigidité, résistance mécanique ou autre propriété physico-chimique, électrique, optique...[1, 46]

Un composite désigne un matériau solide et hétérogène, fabriqué d'au moins deux constituants différents : le renfort et la matrice, qui ont des propriétés distinctes, ne sont pas solubles les uns dans les autres, et doivent être compatibles entre eux et se solidariser. Pour cela, un agent de liaison, appelé interface, est nécessaire. Ils se combinent pour servir des propriétés supérieures aux propriétés des constituants individuels [1, 47].

Afin de modifier une propriété de la matière (par exemple la résistance au feu, la résistance aux UV, la tenue aux chocs...) des charges et des additifs peuvent être ajoutés au composite sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquides [1, 46].

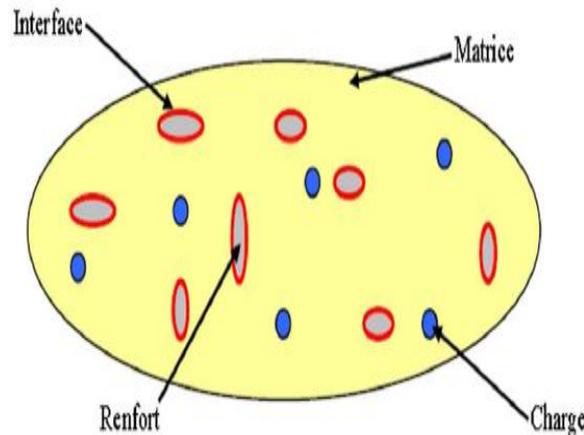


Figure I.17 : Représentation schématique d'un matériau composite

Les propriétés des composites polymères dépendent de plusieurs facteurs : (i) les propriétés de la matrice, (ii) les propriétés de renfort, (iii) les interactions matrice-renfort et (vi) la qualité de la dispersion de renfort dans la matrice pour les systèmes renforcés de fibres [47].

I.3.1.1. Le renfort

Les matériaux de renfort sont généralement discontinus, plus forts et plus durs. Les renforts sont couramment utilisés pour conférer des propriétés spécifiques (par exemple, mécaniques, barrières) à la matrice environnante, ainsi que pour réduire le prix du composite. Par conséquent, le composite possède des propriétés intermédiaires entre celles de renfort et de la matrice [48].

En fonction de leur aspect structurel, les éléments de renforcement utilisés dans les composites peuvent être divisés en types suivants: fibres, particules ou flocons. Morphologiquement, ils peuvent être classés comme macroscopiques, microscopiques ou nanoscopiques selon leur taille physique (Figure I.18) [49].

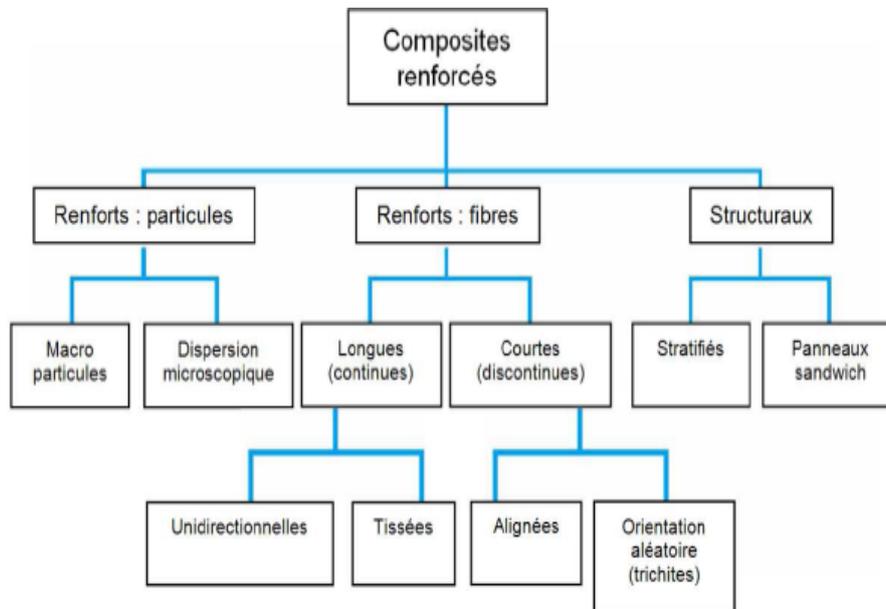


Figure I.18 : Organigramme des différents composites renforcés [49]

I.3.1.2. La matrice

Les matériaux de la phase matricielle sont généralement continus. Le rôle de la matrice est de recevoir les renforts, de les protéger vis-à-vis de l'environnement, répartir les contraintes, apporter la tenue de la structure et donner la forme désirée au composite [50].

Selon le type de la matrice, les composites peuvent être distingués en 3 catégories: (i) les composites à matrice polymère, (ii) les composites à matrice métallique et (iii) les composites à matrice céramique. Cette thèse porte uniquement sur les composites à matrice polymère [50].

La plupart des composites utilisés dans l'industrie aujourd'hui sont basés sur des matrices polymères. Les résines polymères ont été divisées en deux grandes catégories : les thermodurcissables et les thermoplastiques [1].

I.3.1.2.1. Les thermodurcissables

Le thermodurcissable est un matériau réticulé dur et rigide qui ne se ramollit pas et ne devient pas moulable lorsqu'il est chauffé. Les thermodurcissables sont rigides et ne s'étirent pas comme le font les élastomères et les thermoplastiques. A l'heure actuelle, ils sont très employés en raison de leurs caractéristiques thermomécaniques élevées [20].

Les polymères thermodurcissables les plus couramment utilisés sont les résines époxy et les polyesters insaturés. Les résines époxy sont réservées pour les applications structurales aéronautiques. Par contre, les polyesters insaturés sont très employés pour les usages techniques grâce à leur excellent compromis coût/performance. [1, 51].

I.3.1.2.2. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des polymères qui nécessitent de la chaleur pour les rendre transformables. Après refroidissement, ces matériaux conservent leur forme. De plus, ces polymères peuvent être réchauffés et reformés, souvent sans changements significatifs de leurs propriétés [51].

L'emploi des matrices thermoplastiques présentes beaucoup d'avantages par rapport aux matrices thermodurcissables :

- Des cycles de transformation plus courts.
- Facilité de stockage sous forme de semi produits à température ambiante (durée de vie infinie).
- Possibilité de réparation.
- Une meilleure tenue à la fatigue.

On pourra les diviser en trois groupes :

- Les thermoplastiques de grande diffusion, les polyoléfines, comme le polypropylène
- Les thermoplastiques techniques comme les polyamides, les polyesters et les polycarbonates.
- Les thermoplastiques haute performance (applications aéronautiques) comme le PPS, le PES et le PEI [31].

I.3.2. Les biocomposites

De nos jours, le développement de matériaux composites biosourcés pour différentes applications industrielles est un sujet de recherche fréquent. De nombreuses recherches ont été menées sur l'utilisation de fibres naturelles dans les composites comme alternative aux charges organiques et inorganiques synthétiques (par exemple, les fibres d'aramide, de carbone ou de verre), qui sont largement utilisées pour renforcer les matrices thermoplastiques ou thermodurcissables [1].

Les matériaux biocomposites sont définis comme des matériaux composites dont au moins un des constituants est issu de ressources naturelles. De manière générale, le terme « bio-composites » recouvre les matériaux composites issus de la combinaison de :

- Fibres synthétiques renforcées de biopolymères telles que les fibres de carbone, de verre etc. ;
- Polymères dérivés du pétrole renforcés de fibres naturelles qui ne sont pas biodégradables, par exemple polyéthylène (PE), polypropylène (PP), époxy, polyester insaturé.
- Bio-polymères (exp. PLA) renforcés par des fibres naturelles (exp. jute) [10].

I.3.3. Les nanocomposites

Par rapport aux matériaux composites classiques, où un renforcement macro et microscopique est utilisé, les nanocomposites ont au moins une phase constitutive avec au moins une dimension à l'échelle nanométrique (inférieure à 100 nm). Typiquement, des nanofibres de renforcement avec un rapport d'aspect élevé sont utilisées. Cette caractéristique particulière confère aux nanocomposites des propriétés uniques et exceptionnelles jamais trouvées dans les composites conventionnels [52].

I.3.3.1. Les nanocomposites polymères à base de nanofibres de cellulose

En raison des propriétés spécifiques des NFC, par exemple une dimension nanométrique, une rigidité élevée, une faible densité, des matières premières abondantes, des propriétés optiques, la biodégradabilité et la capacité de renouvellement, cette famille de nanomatériaux suscite beaucoup d'intérêt pour leur utilisation en tant que renfort dans les composites polymères nanostructurés [53].

Après la première introduction des nanocelluloses dans les polymères au début des années 1990, de nombreuses recherches ont été menées pour optimiser et caractériser la préparation de nanocomposites à base de nanocellulose [1].

De par leur taille nanométrique et leur surface spécifique élevée, les NFC présentent des propriétés exceptionnelles lorsqu'elles sont incorporées dans une matrice polymérique. Il a été démontré que l'ajout d'une petite fraction volumique de nanocellulose (< 5 %) donne un matériau composite avec des performances mécaniques significativement plus fortes que celles d'une matrice non renforcée [1].

Les NFC ont été utilisées pour renforcer une large gamme de matrices polymères thermoplastiques et thermodurcissables pour produire des matériaux à hautes performances et/ou multifonctionnels (Figure I.19). Néanmoins, avec la constance des préoccupations environnementales et durables au cours des dernières décennies, l'utilisation de matrices polymères renouvelables et biosourcées est actuellement en tête des recherches [54].

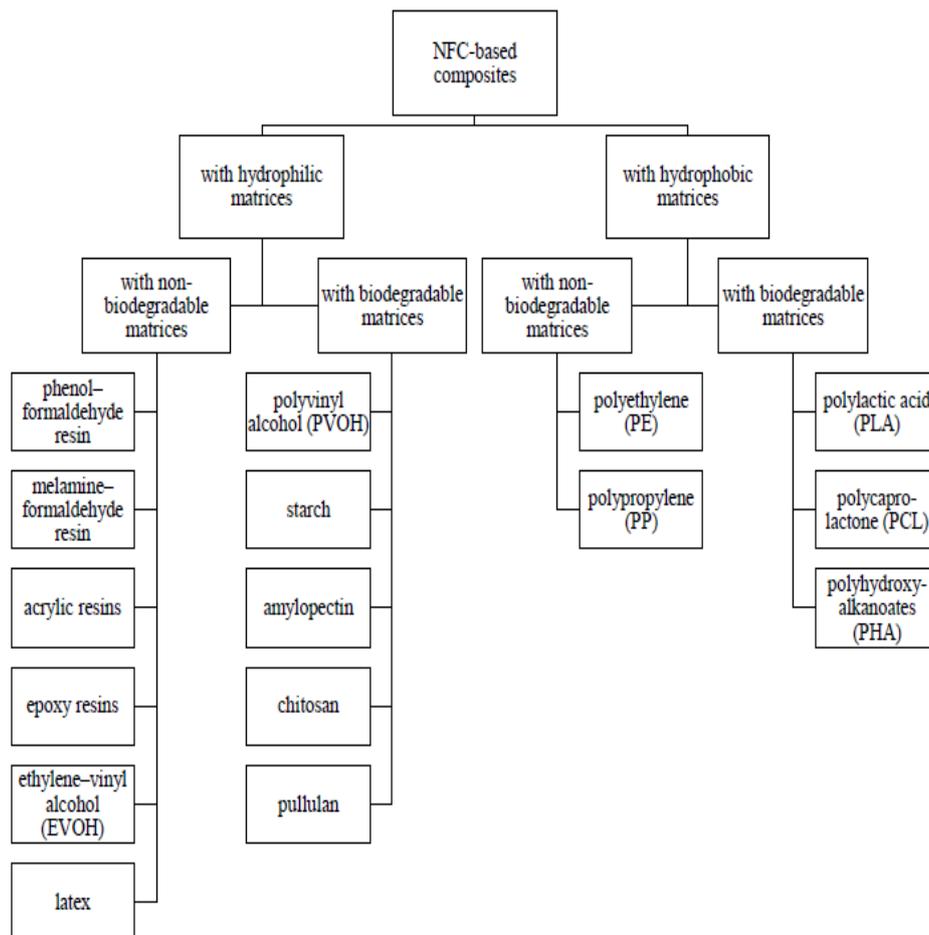


Figure I.19 : Classification des composites fabriqués à partir de NFC en fonction de la matrice utilisée

Le nombre de publications et de brevets traitant des nanofibres de cellulose dans le domaine des nanocomposites a augmenté au fil des années et a suivi la même tendance que l'évolution des nanofibres de cellulose seules. Bien que les NFC présentent un large éventail d'applications et de recherches appliquées, le domaine des composites — et en particulier celui des nanocomposites — est le domaine d'application ciblé le plus important des NFC. Comme schématisé dans la figure I. 20, environ 450 articles ont été publiés sur le sujet depuis le début de ce projet (2017), et l'aspect innovant des nanocomposites à base de NFC est également mis en évidence [55-56].

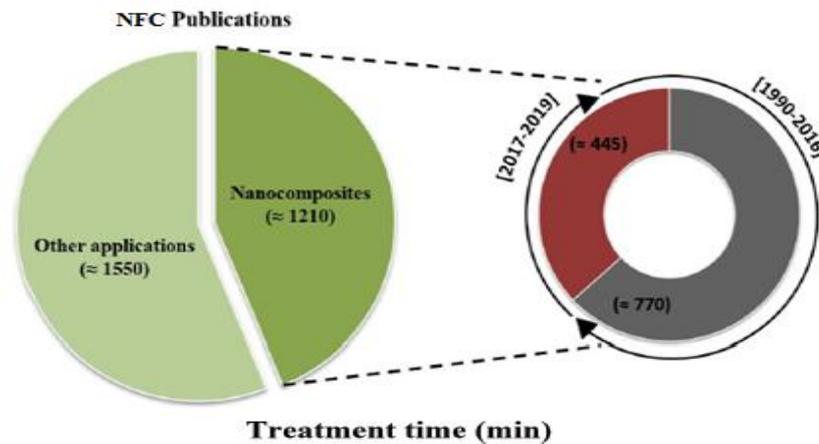


Figure I.20 : Représentation schématique du nombre de publications traitant notamment des NFC, des applications nanocomposites et répartition du nombre avant et après l'année de démarrage de ce projet [56]

I.3.3.1.1. La performance des composites à base de nanofibres de cellulose comme matériaux d'emballage alimentaire

Les matériaux d'emballage alimentaire sont une partie extrêmement importante de l'industrie de la transformation des aliments et ont toujours été au centre de la recherche dans le domaine alimentaire. En tant que matériaux d'emballage alimentaire idéaux, ils devraient protéger les produits, maintenir la stabilité de la qualité des aliments, augmenter la valeur commerciale des aliments, promouvoir les ventes et faciliter le stockage [57].

Les composites polymères renforcés de nanofibres de cellulose pour les applications d'emballage alimentaire sont représentés dans le tableau I.6 [50-60].

Tableau I.6 : Applications des composites polymères à base de nanofibres de cellulose comme matériaux d'emballage alimentaire

Matrice	Renfort	Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Propriétés de barrière aux gaz (gm m⁻² jour kPa)	Perméabilité à la vapeur d'eau (gm m⁻² jour)	Application
Alginate	Nanofibres de cellulose	22.4	290	8.25	-	1.64	Emballages alimentaires
Biopolymère d'alginate/Alginate	Nanofibres de cellulose	18.03-9	480	13	-	14	Emballages alimentaires
Papier à base de caféine	Nanofibres de cellulose	47±4	7.3±0.5	2.1±0.1	-	-	Action antimicrobienne dans les emballages alimentaires
Chitosane	Nanofibres de cellulose	55.3-245	4430	47	-	3.31-2.23/0.23±10.11/12.91	Emballage fonctionnel transparent
Glucomannane, pectine, gélatine	Nanofibres de cellulose	68	14	7	-	3.3	Emballage alimentaire comestible Films comestibles pour améliorer la durée de conservation
Hydroxy-propyl-méthylcellulose	Nanofibres de cellulose	-	-	-	-	-	Emballages alimentaires
Kénaf/amidon de maïs	Nanofibres de cellulose	3.5-8.2	326.1	38	-	8.68	Films comestibles Films transparents
Méthylcellulose	Nanofibres de cellulose	-	-	-	50	6.34	Emballage comestible
Polycaprolactone	Nanofibres de cellulose	18.7+3.7	124.1+14.6	-	-	-	Emballage cellulosique biodégradable
L'acide polylactique	Nanofibres de cellulose	3.6	71	-	-	-	Paquets de légumes
Carbonate de polypropylène	Nanofibres de cellulose	26.9	-	2960	-	-	Emballages alimentaires Sacs en plastique dégradables Bouteilles de lait et d'eau
La bagasse de la canne à sucre	Nanofibres de cellulose	140	128	12.8	-	5.2	Emballages alimentaires
Nanoplaquettes de vermiculite + nanofibres de cellulose	Nanofibres de cellulose	257	17.3	-	-	-	Films protecteurs et barrières dans les emballages alimentaires

I.4. Conclusion

La cellulose est la matière première naturelle la plus courante disponible sur terre avec une production de biosynthèse de 10¹¹ à 10¹² tonnes par an [1].

Elle présente de nombreux avantages, notamment un faible coût, léger, renouvelable, biodégradable et respectueux de l'environnement. Elle peut être extraite de plantes et d'animaux [1-2]. L'isolement de nanofibres de cellulose a conduit à la découverte de ces nouveaux matériaux renouvelables, biocompatibles, biodégradables et nanométriques de différents types et formes. Les processus utilisés dans l'isolement déterminent les propriétés finales de ces matériaux [1-2]. Les procédés peuvent être classés comme suit : réduction de la taille des fibres, alcalinisation, blanchiment, hydrolyse et isolation mécanique.

Ces derniers temps, les NFC ont trouvé des applications très utiles au niveau industriel et technologique. Elles sont utilisées comme charges pour la préparation de composites, la formation de films et les matériaux d'emballage [2].

Références

- [1] Amior, A., Satha, H., Vitale, A., Bongiovanni, R., Dalle Vacche, S. Photocured Composite Films with Microfibrillated Cellulose: A Study of Water Vapor Permeability. *Coatings*. 2023, 13, 297.
- [2] Amior, A., Satha, H., Laoutid, F., Toncheva, A., Dubois, P. Natural Cellulose from *Ziziphus jujuba* Fibers: Extraction and Characterization. *Materials*. 2023, 16, 385.
- [3] Li, J., Zhang, F., Zhong, Y., Zhao, Y., Gao, P., Tian, F., Zhang, X., Zhou, R., Cullen, P.J. Emerging Food Packaging Applications of Cellulose Nanocomposites: A Review. *Polymers*. 2022, 14, 4025.
- [4] Isogai, A. Cellulose Nanofibers: Recent Progress and Future Prospects. *J. Fiber Sci. Technol.* 2020, 76, 310–326.
- [5] Isogai, A. Emerging Nanocellulose Technologies: Recent Developments. *Adv. Mater.* 2020, 33, 630.
- [6] Ioelovich, M. J. Microcellulose Vs Nanocellulose—A Review. *World J. Adv. Eng. Technol. Sci.* 2022, 5, 001–015.
- [7] Bondancia, T.J., de Aguiar, J., Batista, G., Cruz, A.J.G., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C., Farinas, C.S. Production of Nanocellulose Using Citric Acid in a Biorefinery Concept: Effect of the Hydrolysis Reaction Time and Techno-Economic Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59, 11505–11516.
- [8] Oliver-Borrachero, B., Sánchez-Caballero, S., Fenollar, O. Natural-fiber-reinforced polymer composites for automotive parts manufacturing. *Key Eng. Mater.* 2019, 793, 9–16.
- [9] Haishun, D., Chao, L., Miaomiao, Z., Qingshan, K., Bin, L., Mo, X. Preparation and industrialization status of nanocellulose. *Prog. Chem.* 2018, 30, 448.
- [10] Zhou, W., Wu, Z., Xie, F., Tang, S., Fang, J., Wang, X. 3D printed nanocellulose-based label for fruit freshness keeping and visual monitoring. *Carbohydr. Polym.* 2021, 273, 118545.
- [11] Tedjani, C.F., Ben Mya, O., Rebiai, A. Isolation and characterization of cellulose from date palm tree spathe sheath. *Sustain. Chem. Pharm.* 2020, 17, 100307.

- [12] Gabriel, T., Belete, A., Syrowatka, F., Neubert, R.H., Gebre-Mariam, T. Extraction and characterization of celluloses from various plant byproducts. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 158, 1248–1258.
- [13] Chanthathamrongsiri, N., Petchsomrit, A., Leelakanok, N., Siranonthana, N., Sirirak, T. The comparison of the properties of nanocellulose isolated from colonial and solitary marine tunicates. *Heliyon.* 2021, 7, e07819.
- [14] Han, J.S., Kim, S.Y., Seo, Y.B. Disk-shaped cellulose fibers from red algae, *Eucheuma cottonii* and its use for high oxygen barrier. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022, 210, 752–758.
- [15] Rastogi, A., Sahoo, S., Bandyopadhyay, T.K., Mukherjee, R., Banerjee, R. Detailed morphological and kinetic studies of cellulose biosynthesis from *Leifsonia soli*. *Polymer.* 2022, 242, 124568.
- [16] Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzeh, Y., Davoodi, R. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: A review. *Cellulose.* 2015, 22, 935–969.
- [17] Liu, Y., Ahmed, S., Sameen, D.E., Wang, Y., Lu, R., Dai, J., Li, S., Qin, W. A review of cellulose and its derivatives in biopolymerbased for food packaging application. *Trends Food Sci. Technol.* 2021, 112, 532–546.
- [18] Spiliopoulos, P., Spirk, S., Pääkkönen, T., Viljanen, M., Svedström, K., Pitkänen, L., Awais, M., Kontturi, E. Visualizing Degradation of Cellulose Nanofibers by Acid Hydrolysis. *Biomacromolecules.* 2021, 22, 1399–1405.
- [19] Serial, M., Velichko, E., Nikolaeva, T., Adel, R.D., Terenzi, C., Bouwman, W., van Duynhoven, J. High-pressure homogenized citrus fiber cellulose dispersions: Structural characterization and flow behavior. *Food Struct.* 2021, 30, 100237.
- [20] Shamshina, J.L., Acharya, S., Rumi, S.S., Liyanage, S., Parajuli, P., Abidi, N. Cryogenic grinding of cotton fiber cellulose: The effect on physicochemical properties. *Carbohydr. Polym.* 2022, 289, 119408.
- [21] Qian, M., Lei, H., Villota, E., Zhao, Y., Wang, C., Huo, E., Zhang, Q., Mateo, W., Lin, X. High yield production of nanocrystalline cellulose by microwave-assisted dilute-acid pretreatment combined with enzymatic hydrolysis. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2020, 160, 108292.

- [22] Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., Guan, G. Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resour. Convers.* 2018, 1, 32–43.
- [23] Song, Y., Jiang, W., Zhang, Y., Wang, H., Zou, F., Yu, K., Han, G. A novel process of nanocellulose extraction from kenaf bast. *Mater. Res. Express.* 2018, 5, 085032.
- [24] Vanderfleet, O.M., Cranston, E.D. Production routes to tailor the performance of cellulose nanocrystals. *Nat. Rev. Mater.* 2020, 6, 124–144.
- [25] Ceccherini, S., Ståhl, M., Sawada, D., Hummel, M., Maloney, T.C. Effect of Enzymatic Depolymerization of Cellulose and Hemicelluloses on the Direct Dissolution of Prehydrolysis Kraft Dissolving Pulp. *Biomacromolecules.* 2021, 22, 4805–4813.
- [26] Casaburi, A., Rojo, Ú.M., Cerrutti, P., Vázquez, A., Foresti, M.L. Carboxymethyl cellulose with tailored degree of substitution obtained from bacterial cellulose. *Food Hydrocoll.* 2018, 75, 147–156.
- [27] Baron, R.I., Coseri, S. Preparation of water-soluble cellulose derivatives using TEMPO radical-mediated oxidation at extended reaction time. *React. Funct. Polym.* 2020, 157, 104768.
- [28] Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Tarrès, Q., Pèlach, M., Mutjé, P. Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. *Carbohydr. Polym.* 2016, 154, 151–166.
- [29] Parte, F.G.B., Santoso, S.P., Chou, C.C., Verma, V., Wang, H.T., Ismadji, S., Cheng, K.C. Current progress on the production, modification, and applications of bacterial cellulose. *Crit. Rev. Biotechnol.* 2020, 40, 397–414.
- [30] Yadav, M., Chiu, F.C. Cellulose nanocrystals reinforced k-carrageenan based UV resistant transparent bionanocomposite films for sustainable packaging applications. *Carbohydr. Polym.* 2019, 211, 181–194.
- [31] Islam, M.S., Chen, L., Sisler, J., Tam, K.C. Cellulose nanocrystal (CNC)-inorganic hybrid systems: Synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. B.* 2018, 6, 864–883.
- [32] Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., Bras, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Ind. Crop. Prod.* 2016, 93, 2–25.

- [33] Rajala, S., Siponkoski, T., Sarlin, E., Mettänen, M., Vuoriluoto, M., Pammo, A., Juuti, J., Rojas, O.J., Franssila, S., Tuukkanen, S. Cellulose Nanofibril Film as a Piezoelectric Sensor Material. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016, 8, 15607–15614.
- [34] Xiang, Z., Gao, W., Chen, L., Lan, W., Zhu, J.Y., Runge, T. A comparison of cellulose nanofibrils produced from *Cladophora glomerata* algae and bleached eucalyptus pulp. *Cellulose*. 2016, 23, 493–503.
- [35] Zhao, Y., Li, J. Unique and outstanding quantum dots (QD)/tunicate cellulose nanofibrils (TCNF) nanohybrid platform material for use as 1D ink and 2D film. *Carbohydr. Polym.* 2020, 242, 116396.
- [36] Kassab, Z., Ben Youcef, H., Hannache, H., El Achaby, M. Isolation of Cellulose Nanocrystals from Various Lignocellulosic Materials: Physico-chemical characterization and Application in Polymer Composites Development. *Mater. Today Proc.* 2019, 13, 964–973.
- [37] Noremylia, M., Hassan, M.Z., Ismail, Z. Recent advancement in isolation, processing, characterization and applications of emerging nanocellulose: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022, 206, 954–976.
- [38] Sharma, A., Thakur, M., Bhattacharya, M., Mandal, T., Goswami, S. Commercial application of cellulose nano-composites—A review. *Biotechnol. Rep.* 2019, 21, e00316.
- [39] Kwon, G., Lee, K., Kim, D., Jeon, Y., Kim, U.J., You, J. Cellulose nanocrystal-coated TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films for high performance all-cellulose nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* 2020, 398, 123100.
- [40] Holilah, H., Bahruji, H., Ediati, R., Asranudin, A., Jalil, A.A., Piluharto, B., Nugraha, R.E., Prasetyoko, D. Uniform rod and spherical nanocrystalline celluloses from hydrolysis of industrial pepper waste (*Piper nigrum* L.) using organic acid and inorganic acid. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022, 204, 593–605.
- [41] Sukmawan, R., Kusmono Rahmanta, A.P., Saputri, L.H. The effect of repeated alkali pretreatments on the morphological characteristics of cellulose from oil palm empty fruit bunch fiber-reinforced epoxy adhesive composite. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2022, 114, 103095.

- [42] Kaffashsaie, E., Yousefi, H., Nishino, T., Matsumoto, T., Mashkour, M., Madhoushi, M., Kawaguchi, H. Direct conversion of raw wood to TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Carbohydr. Polym.* 2021, 262, 117938.
- [43] Yu, W., Yi, Y., Wang, H., Yang, Y., Zeng, L., Tan, Z. Light-colored cellulose nanofibrils produced from raw sisal fibers without costly bleaching. *Ind. Crop. Prod.* 2021, 172, 114009.
- [44] Dias, M. C., Belgacem, M.N., de Resende, J.V., Martins, M.A., Damásio, R.A.P., Tonoli, G.H.D., Ferreira, S.R. Eco-friendly laccase and cellulase enzymes pretreatment for optimized production of high content lignin-cellulose nanofibrils. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022, 209, 413–425.
- [45] Xu, Y., Yang, S., Zhao, P., Wu, M., Song, X., Ragauskas, A.J. Effect of endoglucanase and high-pressure homogenization posttreatments on mechanically grinded cellulose nanofibrils and their film performance. *Carbohydr. Polym.* 2020, 253, 117253.
- [46] Yadav, M., Behera, K., Chang, Y.H., Chiu, F.C. Cellulose Nanocrystal Reinforced Chitosan Based UV Barrier Composite Films for Sustainable Packaging. *Polymers.* 2020, 12, 202.
- [47] Gitari, B., Chang, P., Misra, M., Navabi, A., Mohanty, A.K. A comparative study on the mechanical, thermal, and water barrier properties of PLA nanocomposite films prepared with bacterial nanocellulose and cellulose nanofibrils. *BioResources.* 2019, 14, 1867–1889.
- [48] Ezati, P., Rhim, J.W., Molaei, R., Priyadarshi, R., Han, S. Cellulose nanofiber-based coating film integrated with nitrogenfunctionalized carbon dots for active packaging applications of fresh fruit. *Postharvest Biol. Technol.* 2022, 186, 111845.
- [49] Trifol, J., Moriana, R. Barrier packaging solutions from residual biomass: Synergetic properties of CNF and LCNF in films. *Ind. Crop. Prod.* 2022, 177, 114493.
- [50] Shi, C., Ji, Z., Zhang, J., Jia, Z., Yang, X. Preparation and characterization of intelligent packaging film for visual inspection of tilapia fillets freshness using cyanidin and bacterial cellulose. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022, 205, 357–365.

- [51] Dissanayake, T., Chang, B.P., Mekonnen, T.H., Ranadheera, C.S., Narvaez Bravo, C., Bandara, N. Reinforcing canola protein matrix with chemically tailored nanocrystalline cellulose improves the functionality of canola protein-based packaging materials. *Food Chem.* 2022, 383, 132618.
- [52] Rojas-Lema, S., Nilsson, K., Trifol, J., Langton, M., Gomez-Caturla, J., Balart, R., Garcia-Garcia, D., Moriana, R. Faba bean protein films reinforced with cellulose nanocrystals as edible food packaging material. *Food Hydrocoll.* 2021, 121, 107019.
- [53] Jiang, L., Wang, F., Xie, X., Xie, C., Li, A., Xia, N., Gong, X., Zhang, H. Development and characterization of chitosan/guar gum active packaging containing walnut green husk extract and its application on fresh-cut apple preservation. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022, 209, 1307–1318.
- [54] Thivya, P., Bhosale, Y., Anandakumar, S., Hema, V., Sinija, V. Development of active packaging film from sodium alginate/ carboxymethyl cellulose containing shallot waste extracts for anti-browning of fresh-cut produce. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021, 188, 790–799.
- [55] Zhang, D.Y., Yang, J.X., Liu, E.J., Hu, R.Z., Yao, X.H., Chen, T., Zhao, W.G., Liu, L., Fu, Y.J. Soft and elastic silver nanoparticle cellulose sponge as fresh-keeping packaging to protect strawberries from physical damage and microbial invasion. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022, 211, 470–480.
- [56] Dai, Q., Huang, X., Jia, R., Fang, Y., Qin, Z. Development of antibacterial film based on alginate fiber, and peanut red skin extract for food packaging. *J. Food Eng.* 2022, 330, 111106.
- [57] He, Y., Li, H., Fei, X., Peng, L. Carboxymethyl cellulose/cellulose nanocrystals immobilized silver nanoparticles as an effective coating to improve barrier and antibacterial properties of paper for food packaging applications. *Carbohydr. Polym.* 2020, 252, 117156.
- [58] Thongsrikhem, N., Taokaew, S., Sriariyanun, M., Kirdponpattara, S. Antibacterial activity in gelatin-bacterial cellulose composite film by thermally crosslinking with cinnamaldehyde towards food packaging application. *Food Packag. Shelf Life.* 2021, 31, 100766.

- [59] Salim, M.H., Kassab, Z., Abdellaoui, Y., García-Cruz, A., Soumare, A., Ablouh, E.H., El Achaby, M. Exploration of multifunctional properties of garlic skin derived cellulose nanocrystals and extracts incorporated chitosan biocomposite films for active packaging application. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022, 210, 639–653.
- [60] Shi, H., Wu, L., Luo, Y., Yu, F., Li, H. A facile method to prepare cellulose fiber-based food packaging papers with improved mechanical strength, enhanced barrier, and antibacterial properties. *Food Biosci.* 2022, 48, 101729.

Chapitre II

Matériaux, Méthodes et techniques expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre sera composé de trois parties. Dans la première, nous présenterons les produits utilisés dans ce travail ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques.

Dans la seconde, nous décrirons les protocoles expérimentaux adoptés pour :

1. La préparation des nanofibres de cellulose (NFC) à partir des fibres libériennes de chanvre issues d'une culture polyvalente, pour apporter des applications à valeur ajoutée à ces résidus agricoles abondants et bon marché. Une série de traitements chimiques et mécaniques combinés a été utilisée. Un prétraitement chimique, alcalin et blanchiment, adapté d'Amior et al. [1], a été utilisé pour éliminer les composés non cellulosiques, suivi d'une défibrillation mécanique avec un homogénéisateur. Un film NFC a été préparé et caractérisé dans ce travail.

2. La préparation des films composites biosourcés à partir des nanofibres de cellulose (NFCs) préparées et l'acrylate époxydé à base de l'huile de soja disponible. Les composites ont été préparées par échange de solvant et imprégnation du film cellulosique avec la résine, suivi d'une photopolymérisation. Le photodurcissement est un procédé de réticulation largement utilisé pour produire des polymères sous forme de film. S'agissant d'un procédé respectueux de l'environnement ; faibles besoins énergétiques, aucun besoin de solvants et de faibles émissions de composés organiques volatils (COV), il est particulièrement intéressant pour la préparation des matériaux et composites durables [2-3].

Dans la dernière partie, diverses techniques physico-chimiques d'analyse à savoir ; la microscopie, l'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X, l'analyse mécanique et l'examen de l'angle de contact ont été utilisées afin d'évaluer les propriétés fonctionnelles et les performances de la nanocellulose et des films composites préparés. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été utilisée pour étudier la cinétique du photodurcissement des composites en déterminant les paramètres influençant la réaction.

II.2. Matériaux

II.2.1. Matière végétale : Source de la cellulose

Des fibres libériennes de chanvre (*Cannabis sativa* L.) de la variété Carmagnola, récoltées à maturité des graines, non rouies et décortiquées mécaniquement en « ligne désordonnée », ont été fournies par Assocanapa (Carmagnola, Italie). Les fibres ont été nettoyées et démêlées avec une machine Mixicomber (O.M. Alvaro Mason & C S.N.C., Valle Mosso, Italie) avant utilisation.

II.2.1.1. Généralités sur le chanvre industriel

Le mot « chanvre » est dérivé du latin *cannabis*. Lui-même est la translittération de l'arabe « قنب », *kunneb*.

Le chanvre industriel, appelé aussi textile ou agricole (Figure II.1), est une plante dicotylédone herbacée annuelle, de la famille des Cannabaceae, genre *Cannabis*, espèce *Sativa*, originaire d'Asie centrale. Il renferme des molécules, appelées cannabinoïdes, dont les plus connus sont le cannabidiol (CBD) et le tétrahydrocannabinol (THC). Le premier confère à la plante certaines vertus tandis que le second procure un effet psychotrope [4-5].



Figure II.1 : Le chanvre industriel (*Cannabis sativa* L.)

Tableau II.1 : Caractéristiques botaniques de la plante selon la classification APG II [6]

Règne végétal	Plante
Embranchement	Spermatophytes (plantes à graines)
Sous embranchement	Angiosperme (plantes à ovaires)
Classe	Dicotylédones
Sous classe	Archichlamydées (plantes à pétales séparées)
Ordre	Rosales
Famille	Cannabacées
Genre	<i>Cannabis</i>
Espèce	<i>Sativa</i>

R. E. Schultes, le père de l'ethnobotanique moderne, définit le chanvre comme une plante verte, très abondante et omniprésente, économiquement précieuse, peut-être dangereuse et certainement mystérieuse à bien des égards [7].

II.2.1.1.1. Classification

Sous l'espèce *Cannabis Sativa*, on distingue trois sous-espèces de chanvre ;

- **Le Chanvre industriel (*Cannabis sativa subsp. sativa*)**; originaire d'Europe, ne contenant que des traces de Δ -9-tétrahydrocannabinol (THC) (< 0,3 %), variété industrielle, source de fibres et de graines.

- **Le Chanvre indien (*Cannabis sativa subsp. indica*)**; originaire d'Asie du Sud, forme à forte teneur en THC (> 0,3 %), connu pour ses effets psychotropes.

- **Le Chanvre sauvage (*Cannabis sativa subsp. ruderalis*)**; originaire de Russie, variété rustique [6].

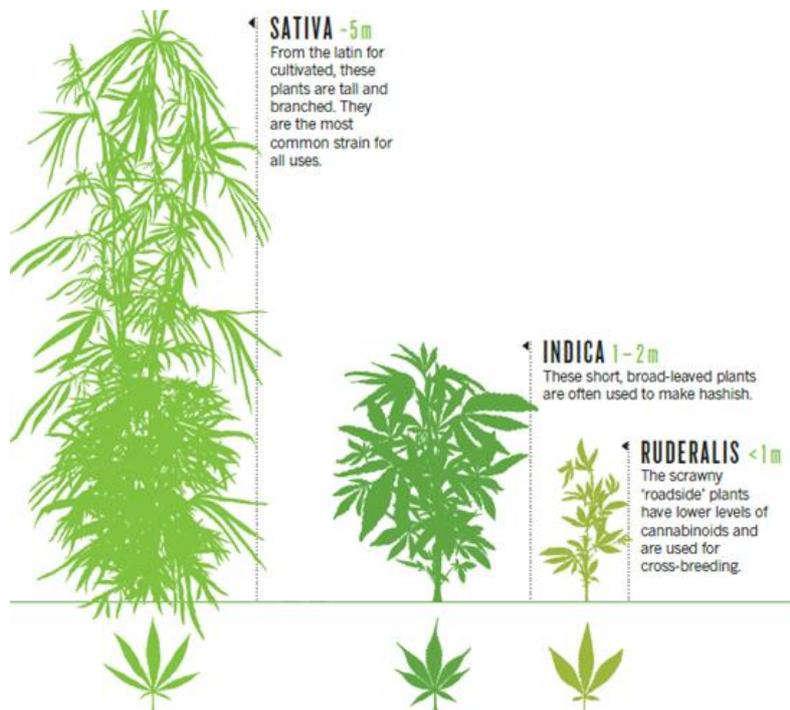


Figure II.2 : Les différentes variétés du cannabis sativa [6]

II.2.1.1.2. Morphologie de chanvre

- **Les racines**

Le chanvre a une racine primaire bien développée avec de nombreuses racines secondaires ramifiées. Dans les sols légers et bien drainés, les racines primaires de chanvre peuvent atteindre des profondeurs de 2 à 2,5 mètres, et les branches des racines secondaires peuvent pousser de 60 à 80 centimètres sous la surface du sol [8].

- **La tige**

La tige est droite, creuse et nouée tous les 10 à 30 cm. Elle mesure 1,5 à 2,5 m de haut et 5 à 15 mm de diamètre selon les variétés et les conditions de culture.

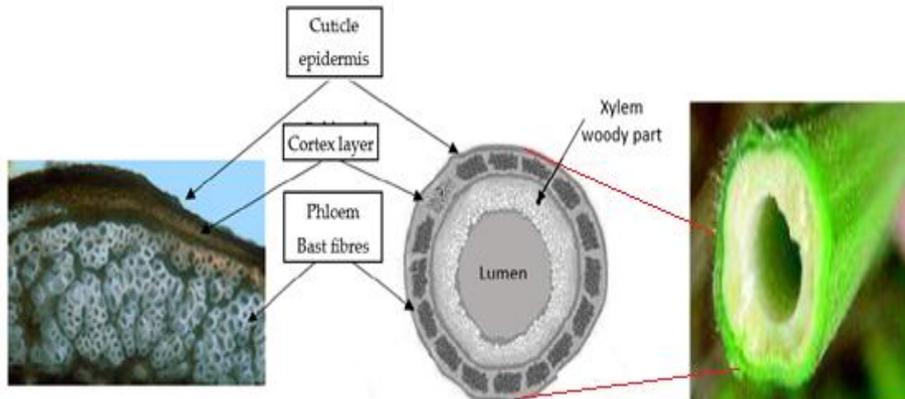


Figure II.3 : Coupe transversale de la tige de chanvre [9-10].

Une coupe transversale à travers une tige de chanvre (Figure II.3) montre qu'elle peut être séparée en deux composants : l'écorce se trouve à l'extérieur du cambium vasculaire et le noyau à l'intérieur. L'écorce, qui représente 24 à 47 % du poids total de la tige, est constituée de l'épiderme, du cortex et du phloème [9-10]. Le noyau ligneux interne de la tige est composé de fibres courtes et plus lignifiées, appelées anas (shives). Le noyau est entouré de fibres libériennes (bast fibers), qui sont de deux types: les externes, appelées fibres primaires, sont plus épaisses, plus longues et plus riches en cellulose, tandis que celles plus proches du noyau interne, les fibres secondaires, sont plus fines, plus courtes et contiennent une plus grande quantité de lignine (Figure II.4) [7].



Figure II.4: La distribution de la fibre libérienne et de l'écorce dans une tige de chanvre

- **Les feuilles**

À la partie inférieure, les feuilles stipulées sont opposées, palmatiséquées en 5 à 11 folioles lancéolées inégales (Figure II.5). Chaque foliole a une longueur de 5 à 15 cm et une largeur de 1 à 2 cm. Vers le sommet de l'axe, les feuilles deviennent alternes, simples où seulement à 3 segments. Chaque feuille est de couleur vert vif [8].

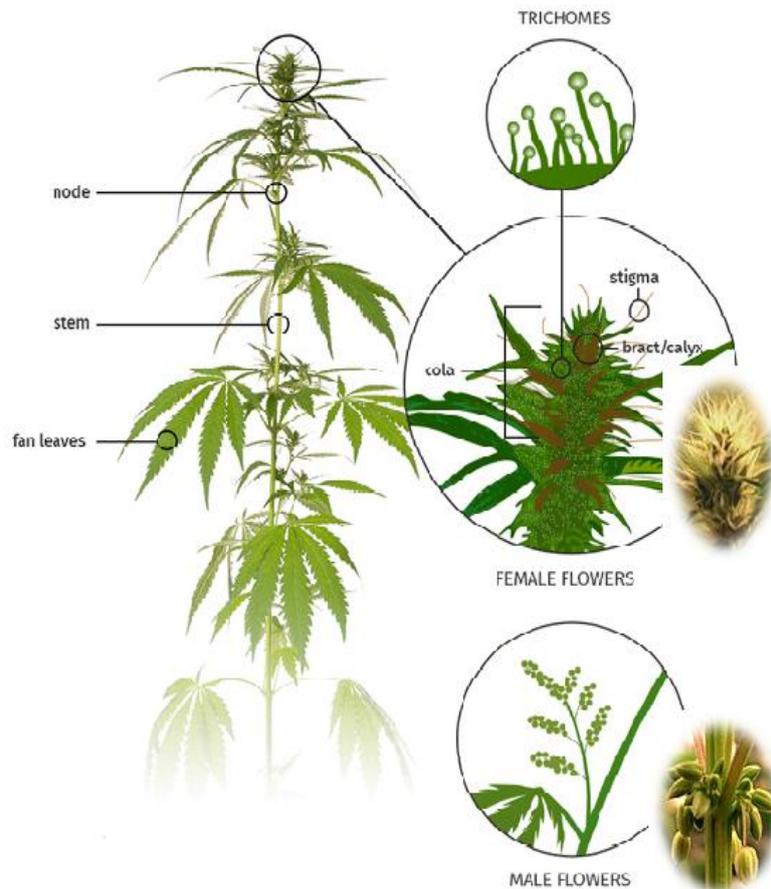


Figure II.5 : Morphologie de la plante « Cannabis sativa » [5]

- **Les fleurs**

Elles sont petites, jaunes verdâtres mâles ou femelles selon les pieds, s'épanouissent en été (Figure II.5).

- **Les graines**

Autrement nommées 'Chènevis', est un akène à coque dure, étroitement recouvert par une fine paroi. Elles sont ellipsoïdes, légèrement comprimées, lisses, de couleur allant du brun clair au gris foncé et sont souvent tachetées, contenant environ 28 % d'huile et 26 % de protéines brutes. La taille des graines varie considérablement de 2 à 4 millimètres de diamètre et de 2 à 6 millimètres de longueur [11].

II.2.1.1.3. Composition chimique

Les fibres de chanvre, comme les autres fibres végétales, contiennent essentiellement 5 composants majeurs : (1) polysaccharides structuraux : cellulose et hémicellulose; (2) protéine structurale; (3) d'autres polysaccharides, notamment la pectine; (4) lignine et (5) cires. Les fibres de chanvre sont généralement composées de 53 à 91 % de cellulose, de 4 à 18 % d'hémicellulose, de 1 à 17 % de pectine et de 1 à 21 % de lignine (tous en % en poids). Une variation de la composition chimique peut se produire au sein de l'espèce de chanvre en fonction des conditions environnementales et au sein de la plante de chanvre entre les noyaux ligneux, les fibres libériennes et les feuilles. La composition chimique des fibres et la répartition des constituants définissent les propriétés des fibres [12].

II.2.1.1.4. Production de chanvre dans le monde

Bien que la production mondiale de chanvre ait sérieusement diminué depuis les années 1960, elle a rebondi ces dernières années. Le marché de chanvre à usage industriel et du textile devrait se développer rapidement et être le principal moteur de la croissance de l'industrie mondiale. À l'heure actuelle, le chanvre est cultivé à des fins commerciales ou de recherche dans au moins 47 pays (Figure II.6) [13].

L'Europe, la Chine et Canada sont actuellement les principales sources de chanvre industriel : Canada a obtenu la plus grande production de chanvre d'environ 138 000 acres, suivi de l'Europe de plus de 70 000 acres et de la Chine d'environ 30 000 acres [14].

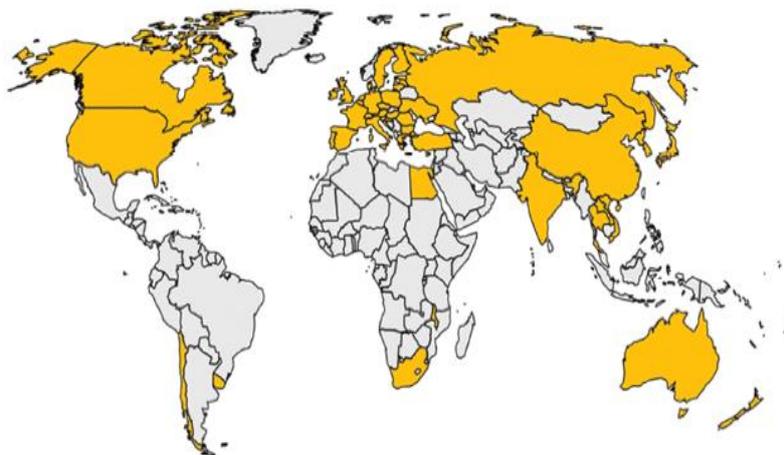


Figure II.6 : La répartition des pays cultivant du chanvre industriel (orange) dans le monde [15].

II.2.1.1.5. Utilisation du chanvre et de ses coproduits

Le chanvre est capable de couvrir les 4 besoins vitaux de l'humanité : Se nourrir, se loger, s'habiller et se soigner.

Après plusieurs années de prohibition, le chanvre s'inscrit dans la modernité et l'innovation. Il entre aujourd'hui dans des applications liées à l'environnement : puits de carbone, capteur de métaux lourds, digesteur d'effluents d'égoûts, performant pour l'éco-construction et composant dans les nouveaux matériaux biosourcés. Il est même utilisé dans le domaine médical, en particulier dans des soins préconisés lors de chimiothérapie et d'atteinte par le virus HIV. La Figure II.7 résume les principaux domaines d'usage des coproduits du chanvre de nos jours [11-13].

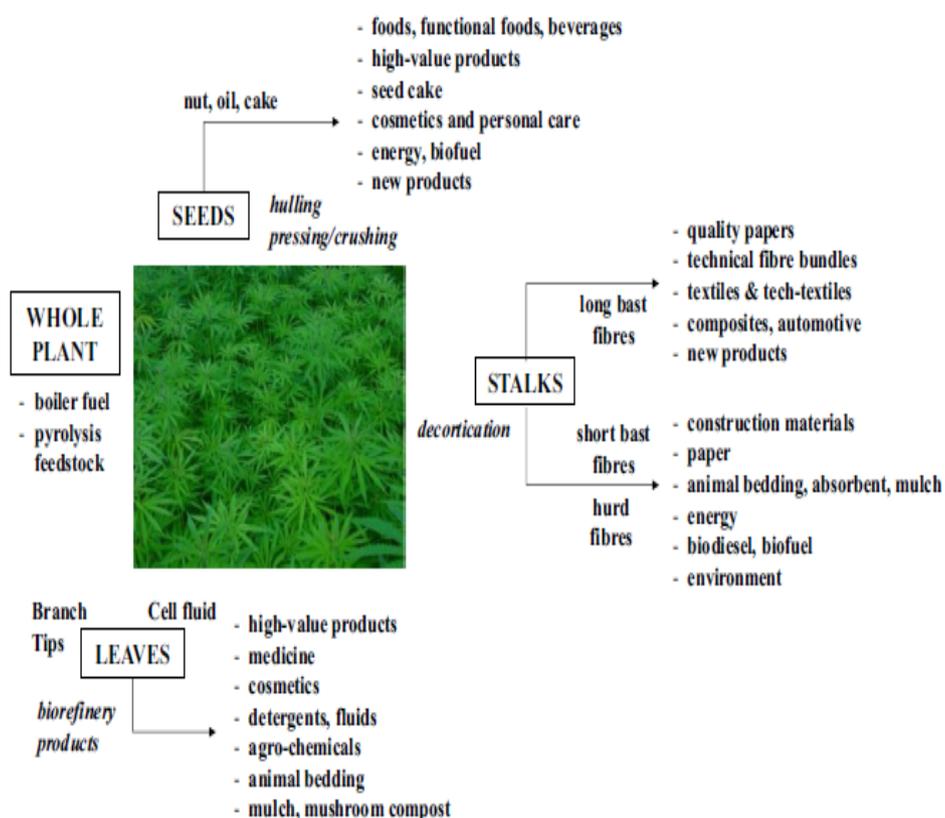


Figure II.7 : Principaux domaines d'usage du chanvre [11]

II.2.2. Produits chimiques

Différents produits chimiques de haut degré de pureté (> 99%), fournis par Sigma-Aldrich, ont été utilisés pour la purification de la cellulose. Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2: La liste des produits chimiques utilisés.

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Point d'ébullition (°C)
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,9971	1 390
Chloroforme	CHCl ₃	119.38	61.2
Méthanol	CH ₃ OH	32.0419	65
Acétone	CH ₃ COCH ₃	58.08	56
Chlorite de sodium	NaClO ₂	90,442	1461
Acide acétique	CH ₃ COOH	60.052	117,9
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98.079	337
Eau distillée	H ₂ O	18.01528	100
Permanganate de potassium	KMnO ₄	158.034	-
Iodure de potassium	KI	166.0028	1330
Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃	158.11	100

Pour la préparation des composites ; la résine acrylate époxydé à base de l'huile de Soja, (SOEA), fournie par Sigma-Aldrich S.r.l. (Italie), a été utilisée comme matrice polymérique tandis que, la nanocellulose obtenue à partir de fibres libériennes de chanvre a été utilisée comme renfort. Les structures chimiques de SOEA et NFC sont illustrées dans la figure II.8. Pour la photopolymérisation, un photoinitiateur radicalaire (PI) Norrish de type I, à savoir le 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone (Darocur 1173, BASF, Ludwigshafen, Allemagne), a été utilisé. L'acétone $\geq 99,5$ % de Sigma-Aldrich S.r.l. (Milan, Italie) a été utilisé pour l'échange de solvant. L'eau déminéralisée a été obtenue à l'aide d'un déminéralisateur à échange d'ions D8 (A2E Affinage de L'Eau, Manguio, France).

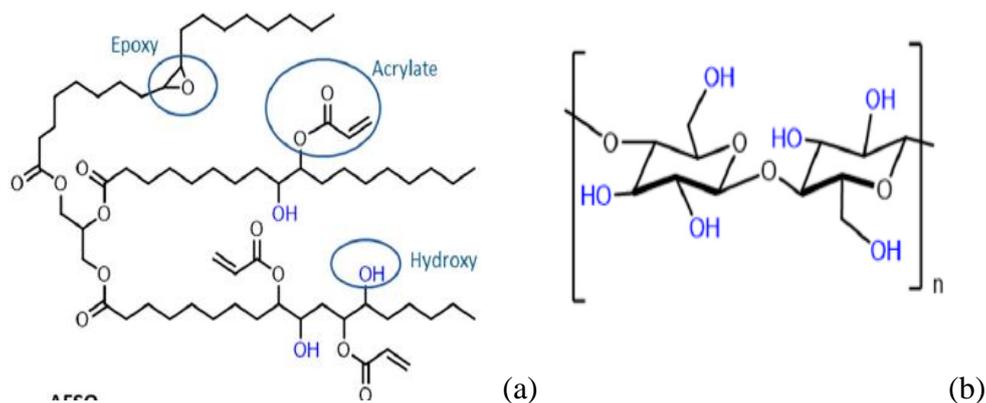


Figure II.8: Structure chimique de (a) l'huile de soja époxydée acrylatée (OSEA), (b) nanofibres de cellulose (NFC)

II.3. Méthodes

II.3.1. Préparation des suspensions de nanofibres de cellulose

Le processus d'isolation de la nanocellulose de la fibre libérienne de chanvre consiste en une série de traitements chimiques et mécaniques combinés (Figure II.9).

II.3.1.1. Dégraissage des fibres

Les fibres ont été préalablement dispersées dans un mélange de chloroforme/méthanol (2:1 v/v) pendant 3 h à 75 °C, afin d'éliminer les pigments, les lipides, les cires et toute substance soluble dans les solvants organiques.

II.3.1.2. Traitement alcalin

Les fibres dégraissées ont été traitées avec une solution alcaline (5 % en poids de NaOH) à 80 °C pendant 3 h.

II.3.1.3. Processus de blanchiment

Les fibres traitées avec NaOH ont été blanchies à l'aide d'une solution de chlorite de sodium (1,7 % en poids de NaClO₂ dans l'eau) avec un tampon d'acétate de sodium à pH = 4,8 (27g de soude et 75 ml d'acide acétique complétés à un litre avec de l'eau distillée) pendant 3 h à 80 °C.

Après chaque étape de traitement chimique, La fraction insoluble a été recueillie par centrifugation (8 000 tr/min, 20 min), lavée soigneusement avec de l'eau distillée, pour éliminer toute trace de produits chimiques, jusqu'à pH neutre.

Tous les traitements décrits précédemment ont été effectués dans un bain-marie à ultrasons (Elma 100, 40 kHz).

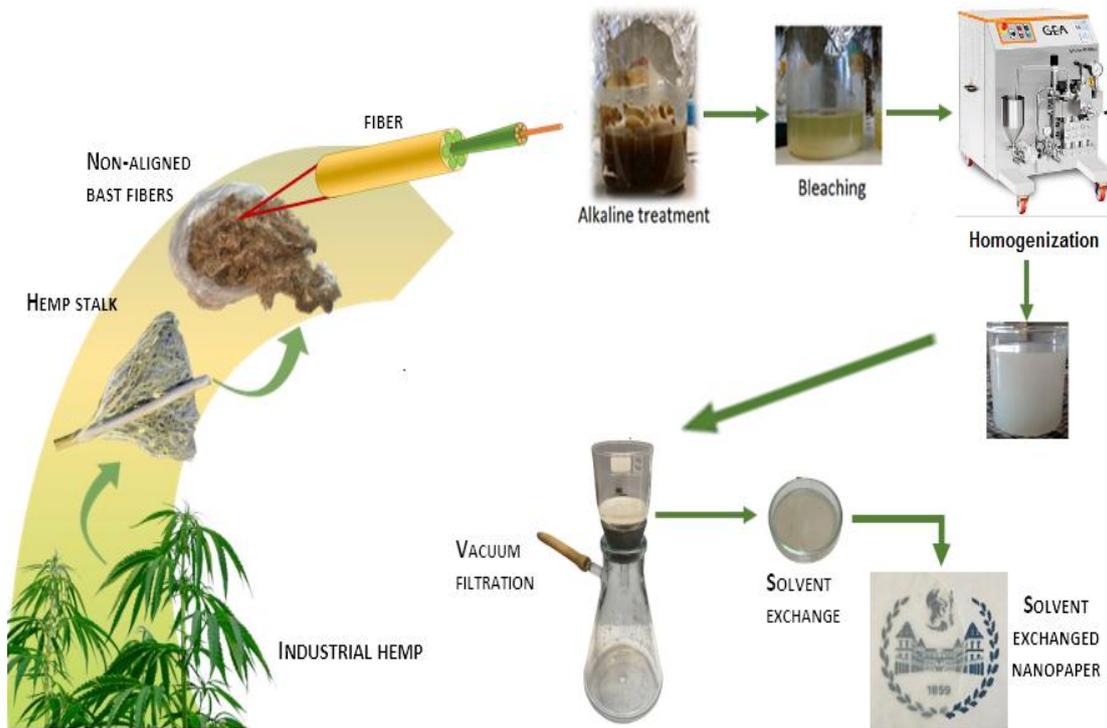


Figure II.9: Procédure expérimentale pour la production des NFCs à partir de chanvre

II.3.1.4. Traitement mécanique

Les fibres traitées chimiquement ont été diluées avec de l'eau distillée pour obtenir une concentration solide de 1.3 % en poids. Par la suite, Les suspensions ont été traitées mécaniquement à l'aide d'un homogénéisateur (T25 ULTRA-TURRAX, IKA Works, Inc, Allemagne) à 20 000 tr/min entre 10 et 60 min, et stockées à 4 °C dans un récipient scellé.

II.3.2. Production de nanopapier NFC

Des feuilles de nanopapier ont été préparées à l'aide de la suspension aqueuse à 1.3 % en poids de nanocellulose, telle qu'obtenue après homogénéisation, en filtrant à travers une forme de feuille standard Rapid-Köthen (Frank-PTI, Birkenau, Allemagne) équipée d'un tissu de polyamide 6.6 tissé de précision avec Ouverture de maille 1 µm (NITEX, Sefar AG). Les feuilles ont ensuite été séchées dans un séchoir à 90 °C pendant 20 min, entre deux couches de tissu polyamide 6.6. L'épaisseur finale était de 55 ± 1 µm.

II.3.3. Préparation des résines et des composites SOEA/NFC

Des résines photodurcissables ont été préparées en ajoutant le photoinitiateur radicalaire (PI) à une concentration de 3% en poids au SOEA, et en mélangeant pendant 5 minutes avec un agitateur magnétique (AREX Hot Plate Stirrer, VELP Scientifica, Usmate (MB), Italie).

Pour préparer les films composites, la suspension de nanocellulose a été filtrée avec un entonnoir Büchner relié au vide, équipé d'un filtre à membrane Durapore (Merck KGaA, Darmstadt, Allemagne) en polyfluorure de vinylidène (PVDF) hydrophile, diamètre 47 mm, taille des pores 0,65 μm . Après filtration, les préformes humides de nanocellulose formées sur le filtre ont été transférées dans un bain d'acétone dans une boîte de Pétri, recouverte d'un couvercle scellé avec une feuille d'aluminium pour éviter l'évaporation du solvant. L'échange d'eau avec de l'acétone a été effectué sur 24 h, au cours desquelles le solvant a été renouvelé deux fois.

Pour l'imprégnation des préformes, les résines photodurcissables (SOEA+PI) ont été diluées avec de l'acétone pour obtenir des solutions contenant soit 15 % en poids soit 7 % en poids de résine. Les mats ont ensuite été trempés dans un bain contenant la solution choisie de la résine pendant 3 h supplémentaires dans l'obscurité pour éviter toute réaction. Enfin, les préformes imprégnées ont été retirées du bain et le solvant a été évaporé dans un dessiccateur sous vide pendant environ 10 min à température ambiante, ce qui nous a permis d'obtenir des composites non polymérisés sous forme de films autoportants d'une épaisseur d'environ $100\pm 2 \mu\text{m}$.

II.3.3.1. Photopolymérisation des composites

Pour durcir les composites, un système de lampe UV 5000-EC (Dymax Corporation, Torrington, CT, USA) équipé d'une ampoule au mercure d'intensité moyenne (320–390 nm) a été utilisé. L'intensité a été contrôlée au moyen d'un radiomètre UV Power Puck II (EIT, LLC., Leesburg, VA, USA) et a été fixée à $100\pm 1 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $130\pm 2 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ou $140\pm 2 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ UVA en réglant la distance entre l'échantillon et la source lumineuse. Comme la polymérisation photoinduite des acrylates via un mécanisme radicalaire est inhibée par l'oxygène, le durcissement a été réalisé sous atmosphère inerte.

L'irradiation a été réalisée en retournant l'échantillon à des intervalles donnés, pour avoir une irradiation homogène des deux côtés ; par conséquent, le temps d'irradiation pour les composites est indiqué par $2 \cdot n$ sec, où n est le nombre de secondes d'irradiation par côté.

Les fractions pondérales de résine et de NFC dans les composites ont été estimées par gravimétrie, à partir du poids et de la concentration réelle de la suspension de NFC utilisée pour préparer chaque préforme, et du poids du composite mesuré après évaporation du solvant.

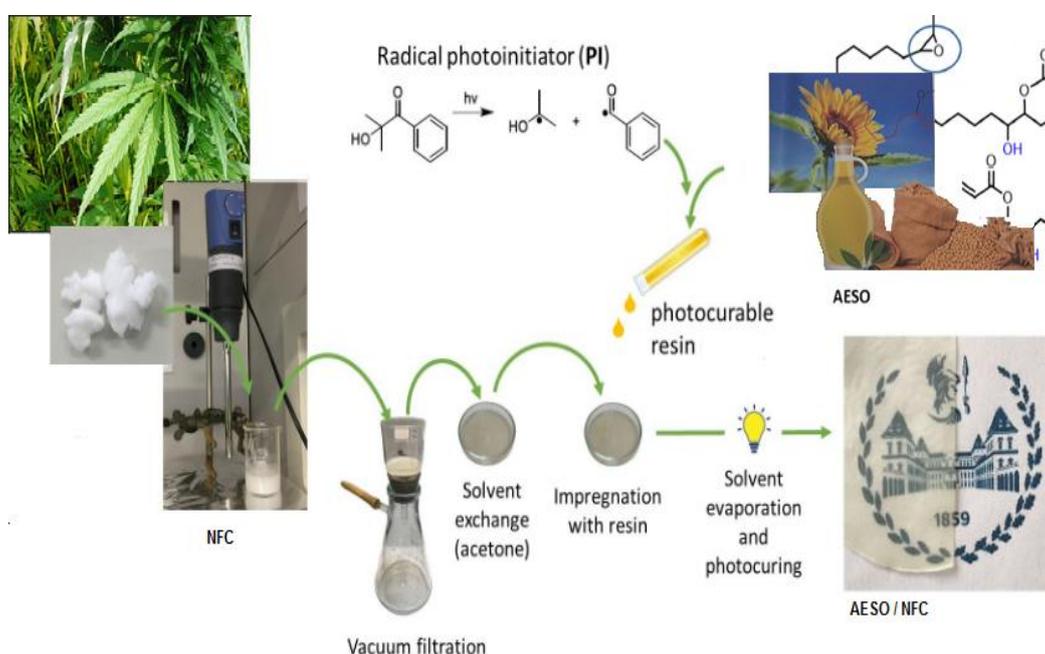


Figure II.10 : Procédure expérimentale pour la production des films composites NFC/SOEA

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Analyse de la composition chimique

Les teneurs en cellulose, hémicellulose et lignine des fibres de chanvre brutes et traitées chimiquement ont été analysées selon les normes de l'Association technique de l'industrie des pâtes et papiers (TAPPI) [16].

La teneur en lignine a été déterminée avec l'indice micro-kappa selon la norme TAPPI T 236 om-13. 2 g d'échantillons ont été dilués dans 150 ml d'eau déminéralisée et 20 ml d'acide sulfurique 4 N.

20 ml de permanganate de potassium 0,05 N ont été ajoutés et la suspension a été laissée réagir pendant 10 min à une température de 25°C, contrôlée avec un bain-marie. 10 ml d'iodure de potassium 1 M ont ensuite été ajoutés pour stopper la réaction, et le permanganate restant a été titré avec du thiosulfate de sodium 0,05 N. L'indice micro-kappa a été calculé selon la formule suivante [16]:

$$\text{Micro- kappa} = \left[\frac{(V_1 - V_2) * 0.05}{0.1} \right] * \frac{D}{m} \quad \text{Eq (1)}$$

Où V_1 est le volume ajouté de thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc sans pulpe, V_2 est le volume ajouté de thiosulfate de sodium pour l'essai avec pulpe, m est la masse sèche de pulpe, et D un coefficient de correction. La teneur en lignine a été calculée avec la formule [16]:

$$\text{Teneur en lignine (\%)} = 0.147 * \text{micro-kappa} \quad \text{Eq (2)}$$

Les teneurs en cellulose et hémicellulose ont été adaptées de la norme TAPPI T 203 cm-99. 2 g de pulpe séchée au four ont été dispersés dans 100 ml de NaOH 17,5 %, à une température de 25 °C contrôlée au bain-marie. Après 30 minutes de réaction, 100 ml d'eau déminéralisée ont été ajoutés et la suspension a été laissée réagir pendant 30 minutes supplémentaires. La pulpe a ensuite été récupérée et lavée plusieurs fois à l'eau déminéralisée dans un entonnoir Büchner à l'aide d'un tamis en nylon de 1 μm . La teneur en α -cellulose a été calculée avec la formule suivante [17]:

$$\text{Teneur en } \alpha\text{-cellulose (\%)} = \frac{m_1}{m_0} * 100 \quad \text{Eq (3)}$$

Où m_0 est la masse initiale de la pâte et m_1 la masse de la pâte après traitement.

La teneur estimée en hémicellulose a ensuite été calculée par soustraction, connaissant les teneurs en α -cellulose et en lignine dans la pâte. Les analyses ont été dupliquées et les valeurs moyennes ont été calculées.

II.4.2. Rendement du processus

Le rendement, exprimé en pourcentage, après le prétraitement chimique et après l'ensemble du processus a été calculé comme suit [18]:

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{m_f}{m_i} * 100 \quad \text{Eq (4)}$$

Où m_i est la masse sèche initiale des fibres en g et m_f la masse sèche finale des fibres en g après l'étape sélectionnée, c'est-à-dire après le prétraitement chimique.

II.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse par FTIR a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA), équipé d'un accessoire ATR-Smart Orbit avec un cristal de diamant. Les spectres ont été pris dans la gamme 500-4000 cm^{-1} , avec 32 scans par spectre et une résolution de 4 cm^{-1} .

Pour la caractérisation des nanofibres de cellulose, l'échantillon a été broyé et mélangé avec du bromure de potassium (KBr). La poudre de mélange a ensuite été comprimée en un échantillon de pastille.

Pour les films composites, FTIR a été utilisée afin de suivre l'avancement de la réaction de photodurcissement. Les composites ont été analysés après des temps d'irradiation donnés.

Le taux de conversion des doubles liaisons acryliques a été calculé à partir des spectres FTIR en utilisant l'équation 5 [19]:

$$\alpha_{t=x} = 1 - \frac{(A/A^R)_{t=x}}{(A/A^R)_{t=0}} \quad \text{Eq (5)}$$

Où A^R est l'absorbance d'un pic de référence, et A est l'absorbance correspondant au groupe fonctionnel surveillé pris après un temps d'irradiation t et avant irradiation (t=0). A^R a été pris comme l'aire du pic dans la région 1780-1680 cm^{-1} correspondant aux liaisons C=O, et A a été estimé comme l'aire du pic à 809 cm^{-1} caractéristique de la vibration de torsion C=CH₂ dans le groupe acrylate.



Figure II.11: Spectromètre Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA)

II.4.4. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par DRX a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert PRO (Panalytical, Almelo, avec un détecteur PIXcel).

La collecte des données a été effectuée à une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA, entre 5° et $60^\circ 2\theta$. La vitesse de balayage et le pas d'incrément de la mesure étaient de 0,4 s par pas et de $0,02^\circ$, respectivement.

L'indice de cristallinité (Icr) a été calculé en utilisant l'équation suivante [20]:

$$I_{cr} \% = \left[\frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \right] \times 100 \quad \text{Eq (6)}$$

Où:

I_{002} : l'intensité maximale de la région cristalline.

I_{am} : la plus faible intensité de la région amorphe.



Figure II.12 : Diffractomètre Panalytical X'Pert PRO (Panalytical, Almelo)

II.4.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG a été réalisée à l'aide d'une thermo-microbalance TG 209 F1 Libra (NETZSCH-Gerätebau GmbH Italia, Vérone, Italie). Les mesures ont été réalisées sous un débit d'azote de 60 ml.min^{-1} , entre 25 et 700°C avec une vitesse de chauffage de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$.



Figure II.13: Thermo-microbalance TG 209 F1 Libra (NETZSCH-Gerätebau GmbH Italia, Vérone, Italie)

II.4.6. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La DSC a été réalisée à l'aide d'un instrument DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH-Gerätebau GmbH Italia, Vérone, Italie) sous un flux d'azote, avec un cycle de chauffage-refroidissement-chauffage entre $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de chauffage / refroidissement de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

II.4.7. Microscopie électronique à balayage à émission de champ

Les suspensions de fibres ont été diluées à 0,1 % en poids, séchées sous vide sur un adhésif au carbone et recouvertes d'une couche Au / Pd de 5 nm. Pour l'étude de la morphologie des fibres, les images ont été acquises avec un MEB Quanta 200 (FEI, Japon). Une distance de travail de 10 mm et une tension d'accélération de 10 kV ont été utilisées.

Pour l'étude de la morphologie des composites, les images ont été acquises avec un FEI Quanta 250 équipé d'un canon à émission de champ. Une distance de travail de 8 mm et une tension d'accélération de 2,50 kV ont été utilisées.

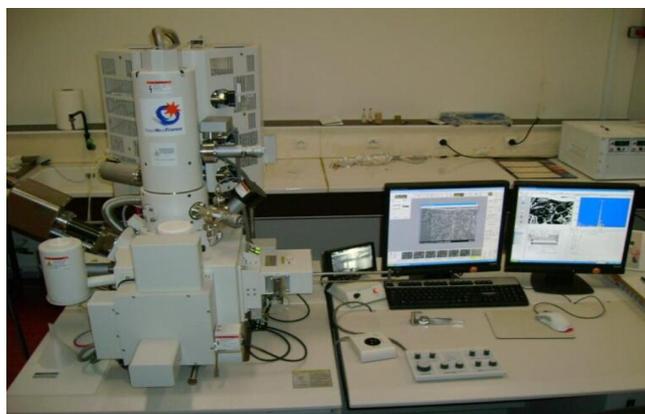


Figure II.14 : Microscopie électronique à balayage à émission de champ Quanta 200 (FEI, Japon).

II.4.8. Microscopie électronique à transmission (MET)

Des images de microscopie électronique à transmission ont été acquises sur le surnageant de suspensions de NFC à 0,1 % en poids après 24 heures de décantation, pour éviter la présence de fragments micrométriques lors de la préparation des échantillons. Des gouttelettes de suspension diluée de NFC ont été déposées sur des grilles MET revêtues de carbone à décharge lumineuse. Après quelques minutes, le liquide en excès a été buvardé avec du papier filtre et, avant le séchage, la préparation a été colorée négativement avec 2 % en poids d'acétate d'uranyle. La tâche en excès a été buvardée et l'échantillon a été laissé sécher. Les images ont été enregistrées avec un microscope JEOL JEM-2100-Plus fonctionnant à 200 kV équipé d'un appareil photo numérique Gatan Rio 16. Les images ont ensuite été analysées avec le logiciel Fiji – Image J pour la détermination des dimensions (longueur et largeur) des fibres après chaque étape de prétraitement.

II.4.9. Microscopie optique

Les images de microscopie optique ont été acquises avec un microscope Axio Imager M1 (Carl Zeiss, Allemagne) équipé d'une caméra numérique AxioCam MRc 5. Avant la préparation des lames, les suspensions ont été diluées à 0,1 % en poids.



Figure II.15 : Microscope Axio Imager M1 (Carl Zeiss, Allemagne)

II.4.10. Test de compatibilité

Afin d'évaluer la compatibilité de la nanocellulose de chanvre avec différents solvants, de l'eau déminéralisée, de l'éthanol ou de l'acétone a été ajouté à la suspension de nanocellulose, pour obtenir une concentration de nanocellulose de 0,25% en poids.

Les suspensions ont ensuite été homogénéisées avec un T10 Ultra Turrax et mises en flacons fermés ; leur sédimentation a été observée pendant 12 jours.

II.4.11. Analyse par spectroscopie UV-Visible

La transmittance des échantillons (en % de la lumière incidente) a été mesurée avec un spectrophotomètre UV-visible JENWAY 6850 UV/Vis (Cole-Parmer, Stone, Staffordshire, UK), en mode photométrique, avec une sphère intégrée de la vitesse de balayage de 450 nm/min dans la gamme 300-900 nm.



Figure II.16 : Spectrophotomètre UV-visible JENWAY 6850 UV/Vis (Cole-Parmer, Stone, Staffordshire, UK)

II.4.12. Essai de traction

Des essais de traction ont été effectués à température ambiante sur des échantillons ayant une largeur de 8 mm et une longueur initiale entre les pinces (longueur de jauge) de 25 mm, à l'aide d'un système d'essai électromécanique universel (UTS) INSTRON 3366 équipé d'une cellule de charge de 10 kN (ITW Test and Measurement Italia S.r.l., Instron CEAST Division, Pianezza (TO), Italie). Un taux de déplacement constant de la traverse de 5 mm/min a été appliqué tandis que la contrainte (calculée à partir de la force enregistrée par la machine et la section transversale initiale des éprouvettes) et la déformation (le déplacement relatif basé sur la longueur initiale de la jauge) ont été mesurées. Le module de Young E a été calculé comme la pente de la partie linéaire initiale des courbes contrainte-déformation. Trois éprouvettes ont été testées pour chaque type de composite.



Figure II.17 : Système d'essai électromécanique universel (UTS) INSTRON 3366

II.4.13. Examen de l'angle de contact

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées sur un instrument d'angle de contact CAM-PLUS (Tantec Inc., USA). Une goutte d'eau distillée a été lentement déposée sur la surface du papier NFC, et l'angle de contact de la goutte d'eau sur la surface a été mesuré. La valeur moyenne d'au moins trois mesures a été rapportée pour chaque matériau.

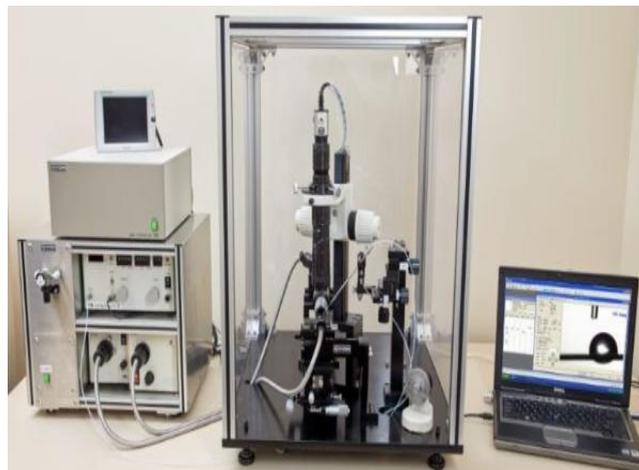


Figure II.18 : Instrument d'angle de contact CAM-PLUS (Tantec Inc., USA)

II.4.14. Transmission de vapeur d'eau (TVE)

Pour les mesures de perméabilité à la vapeur d'eau, les échantillons composites ont été insérés dans un réducteur de surface en aluminium avec une surface exposée de $2,01 \text{ cm}^2$.

L'épaisseur des spécimens a été mesurée à l'aide d'un micromètre, en moyenne trois mesures par échantillon. La perméabilité à la vapeur d'eau a été évaluée avec un analyseur de perméabilité MultiPerm (ExtraSolution produit par PermTech, PermTech S.r.l., Pieve Fosciana (LU), Italie), qui mesure et enregistre le taux de transmission instantané de la vapeur d'eau (WVTR), c'est-à-dire le flux de vapeur d'eau transporté par unité de temps à travers la surface du film testé, ayant les unités [g/(m² 24h)]. Les valeurs de perméabilité ont été directement calculées par le logiciel de l'instrument (MultiPerm-ExtraSolution©) à partir du WVTR, le gradient de pression partielle de vapeur d'eau à travers l'éprouvette à l'humidité relative (ΔP) donnée et l'épaisseur (t) des échantillons à l'aide de l'équation (7) [19];

$$P = \frac{WVTR \cdot t}{\Delta P} \quad \text{Eq (7)}$$

Les unités de perméabilité étaient [(g · mm)/(m² · 24h · mmHg)] et ont été omises dans le texte pour une meilleure lisibilité.

La limite supérieure de la plage de mesure de l'instrument, lors de l'utilisation du réducteur de surface, est WVTR = 2000 ; ainsi, la valeur de perméabilité supérieure qui peut être mesurée dépend de l'humidité relative (RH) et de l'épaisseur de l'échantillon. Les composites ont été analysés à T = 38 °C et HR allant de 10 % à 90 %, et à chaque condition, le WVTR a été considéré comme ayant atteint un état stable lorsque sa valeur instantanée ne différait pas de plus de 0,5% de sa valeur moyenne sur plus de 100 points de mesure.



Figure II.19 : Analyseur de perméabilité MultiPerm (Extra Solution produit par PermTech, S.r.l., Pieve Fosciana (LU), Italie)

II.4.15. Porosité

Le grammage de chaque nanopapier a été calculé à partir de sa masse après 48 h en chambre climatisée. L'épaisseur a été mesurée avec un micromètre Lhomargy à 8 positions différentes sur le nanopapier, et une valeur moyenne a été calculée. La porosité du nanopapier a ensuite été calculée à l'aide de la formule suivante [21]:

$$\text{Porosity (\%)} = 1 - \frac{BW}{e \cdot \rho_c} * 100 \quad \text{Eq (8)}$$

Où BW est le grammage (kg/m²), e l'épaisseur (m) et ρ_c la densité de la cellulose (1540 kg/m³).

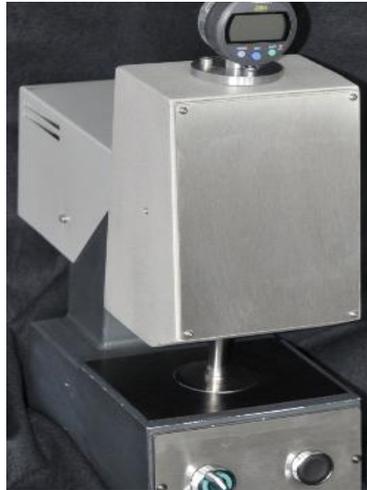


Figure II.20 : Micromètre Lhomargy

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents matériaux, méthodes et techniques de caractérisation structurale, thermique, morphologique et mécanique des nanofibres de cellulose et des films composites SOEA/NFC. L'objectif de ces caractérisations est de mieux comprendre ce qui se passe réellement dans le matériau pendant le photodurcissement au niveau de la microstructure et au niveau des réponses barrières, et si possible, de trouver une relation entre les deux.

Dans les chapitres suivants, nous présenterons les différents résultats obtenus à l'aide de ces méthodes expérimentales et techniques de caractérisation.

Références

- [1] Amior, A., Satha, H., Laoutid, F., Toncheva, A., Dubois, P. Natural Cellulose from *Ziziphus jujuba* Fibers: Extraction and Characterization. *Materials*. 2023, 16, 385.
- [2] Bongiovanni, R., Vacche, S.D., Vitale, A. Photoinduced Processes as a Way to Sustainable Polymers and Innovation in Polymeric Materials. *Polymers*. 2021, 13, 2293.
- [3] Tehfe, M., Louradour, F., Lalevée, J., Fouassier, J.P. Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry. *Appl. Sci*. 2013, 3, 490–514.
- [4] Andre, C.M., Hausman, J.F., Guerriero, G. *Cannabis sativa*: the plant of the thousand and one molecules. *Front Plant Sci*. 2016, 7:1–17.
- [5] Asquer, C., Melis, E., Scano, E.A., Carboni, G. Opportunities for green energy through emerging crops: biogas valorization of *Cannabis sativa* L. residues. *Climate*. 2019, 7:142.
- [6] Benelli, G., Pavela, R., Petrelli, R., Cappellacci, L., Santini, G., Fiorini, D., Sut, S., Dall'Acqua, S., Canale, A., Maggi, F. The essential oil from industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) by-products as an effective tool for insect pest management in organic crops. *Ind Crops Prod*. 2018, 122:308–315.
- [7] Schultes, R.E. Random thoughts and queries on the botany of *Cannabis*. In: Joyce RB, Curry SH (eds) *The botany and chemistry of Cannabis*. J&A Churchill, London. 1970, pp 11–34. ISBN0-700-01479-9
- [8] Amaducci, S., Scordia, D., Liu, F.H., Zhang, Q., Guo, H., Testa, G., Cosentino, S.L. Key cultivation techniques for hemp in Europe and China. *Ind. Crop. Prod*. 2015, 68:2–16.
- [9] Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T., Cardona, F. Tensile Properties of Chemically Treated Hemp Fibres as Reinforcement for Composites. *Compos. Part B Eng*. 2013, 53, 362–368.
- [10] Pil, L., Bensadoun, F., Pariset, J., Verpoest, I. Why Are Designers Fascinated by Flax and Hemp Fibre Composites? *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf*. 2016, 83, 193–205.
- [11] Zhao, X., Wei, X., Guo, Y., Qiu, C., Long, S., Wang, Y., Qiu, H. Industrial Hemp—An Old but Versatile Bast Fiber Crop. *J. Nat. Fibers*. 2021, 19, 1–14.

- [12] Dhakal, H.N., Hang, Z.Z. The Use of Hemp Fibres as Reinforcements in Composites. *Biofiber Reinf. Compos. Mater.* 2015, 86–103.
- [13] Schluttenhofer, C., Yuan, L. Challenges towards revitalizing hemp: A multifaceted crop. *Trends Plant Sci.* 2017, 22 (11):917–29.
- [14] Mark, T.B., Will, S. Chapter 7: Economic issues and perspectives for industrial hemp. In *Industrial hemp as a modern commodity crop*, ed. D. W. Williams. Madison: ASA, CSSA, and SSSA. 2019, 107–18.
- [15] Cicala, G., Tosto, C., Latteri, A., La Rosa, A.D., Blanco, I., Elsabbagh, A., Russo, P., Ziegmann, G. Green Composites Based on Blends of Polypropylene with Liquid Wood Reinforced with Hemp Fibers: Thermomechanical Properties and the Effect of Recycling Cycles. *Materials.* 2017, 10, 998.
- [16] De Oliveira, J.P., Bruni, G.P., Lima, K.O., El Halal, S.L.M., da Rosa, G.S., Dias, A.R.G., da Rosa Zavareze, E. Cellulose Fibers Extracted from Rice and Oat Husks and Their Application in Hydrogel. *Food Chem.* 2017, 221, 153-160.
- [17] Song, T., Zhang, Z., Liu, S., Chen, J., Cai, W. Effect of Cultured Substrates on the Chemical Composition and Biological Activities of Lingzhi or Reishi Medicinal Mushroom, *Ganoderma lucidum* (Agaricomycetes). *Int. J. Medicin. Mushroom.* 2020, 22, 1183-1190.
- [18] Kunaver, M., Anžlovar, A., Žagar, E. The Fast and Effective Isolation of Nanocellulose from Selected Cellulosic Feedstocks. *Carbohydr. Polym.* 2016, 148, 251-258.
- [19] Amior, A., Satha, H., Vitale, A., Bongiovanni, R., Dalle Vacche, S. Photocured Composite Films with Microfibrillated Cellulose: A Study of Water Vapor Permeability. *Coatings.* 2023, 13, 297.
- [20] Zhang, Y., Xu, Y., Yue, X., Dai, L., Ni, Y. Isolation and Characterization of Microcrystalline Cellulose from Bamboo Pulp Through Extremely Low Acid Hydrolysis. *J. Wood Chem. Technol.* 2019, 1–13.
- [21] Spieser, H., Denneulin, A., Deganello, D., Gethin, D., Koppolu, R., Bras, J. Cellulose nanofibrils and silver nanowires active coatings for the development of antibacterial packaging surfaces. *Carbohydr. Polym.* 2020, 240, 116305.

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre sera composé de deux parties. Dans la première, on récapitule l'ensemble des résultats expérimentaux concernant :

1. La préparation des nanofibres de cellulose (NFC) à partir de fibres libériennes de chanvre
2. La préparation des films composites biosourcés à partir des nanofibres de cellulose (NFC) préparées et l'acrylate époxydé d'huile de soja,

Dans la seconde, nous proposons une discussion sur les phénomènes observés en mettant l'accent sur les relations entre l'évolution de la structure et les propriétés fonctionnelles.

III.2. Caractérisation des nanofibres de cellulose

III.2.1. Apparence physique

Une photo des fibres de chanvre, non traitées et après chaque étape du prétraitement chimique, montrant le changement de couleur des fibres, est présentée dans la figure III.1.

Après le prétraitement alcalin, les fibres avaient une couleur plus claire que celles non traitées, en raison de l'élimination des composés non cellulosiques de la paroi cellulaire, c'est-à-dire l'hémicellulose et la lignine, indiquant l'efficacité du traitement alcalin. En conséquence, la solution alcaline récupérée après le traitement avait une couleur jaune foncé. Après le traitement de blanchiment (Figure III.1.c), les fibres avaient une couleur blanche, une indication de matière cellulosique presque pure. On en déduit que de l'hémicellulose et de la lignine protégées à l'intérieur des fibres ont été encore éliminées lors de cette étape. Ces résultats sont confirmés par les observations MEB.

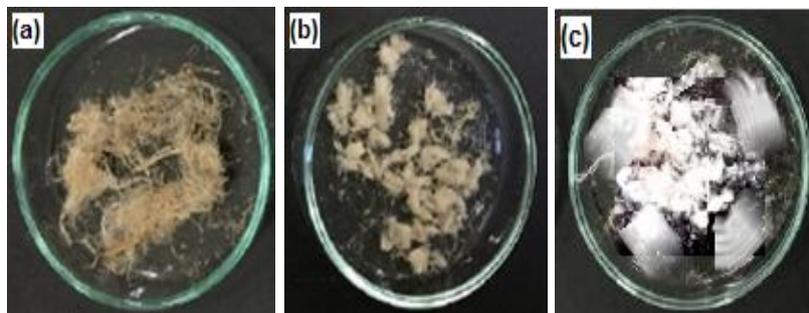


Figure III.1: (a) fibres de chanvre non traitées, (b) fibres traitées aux alcalis et (c) fibres blanchies.

III.2.2. Composition chimique

La principale composition chimique des fibres cellulosiques est la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, et le contenu de ces composants dépend de l'espèce et des conditions de culture [1-2].

Le tableau III.1 présente la composition chimique des fibres de chanvre non traitées et traitées chimiquement (temps de traitement mécanique 0 min). Les teneurs en cellulose, hémicellulose et lignine des fibres de chanvre utilisées dans ce travail étaient de $65,0 \pm 0,7$, $17,6 \pm 0,6$ et $4,1 \pm 0,1\%$, respectivement, ce qui était bien en accord avec celles des fibres de chanvre industriel des études précédentes, en particulier pour une faible teneur en lignine [3]. Il a été rapporté que la teneur en lignine des fibres de chanvre était nettement inférieure à celle du bois et des déchets agricoles tels que la bagasse de canne à sucre, les feuilles d'ananas et la palme [4].

Après le prétraitement chimique, alcalin et de blanchiment, la teneur en cellulose, a augmenté à $82,5 \pm 0,1$, tandis que les teneurs en hémicellulose et lignine ont diminué à $4,1 \pm 0,1$ et $1,8 \pm 0,1 \%$, respectivement. Une réduction similaire de la teneur en hémicellulose et en lignine et une augmentation de la teneur en cellulose après le traitement chimique ont été précédemment rapportées, comme le montre le tableau III.1. Xu et al ont découvert que les processus, alcalin et de délignification purifiaient une grande partie de la cellulose dans les tiges de maïs jusqu'à 93,1 % contre 44,4 % dans la matière première, et réduisaient considérablement la teneur en hémicellulose et en lignine dans les tiges de maïs crues de 27,8 % à 19,6 % et de 3,4% à 2,5 %, respectivement [5].

Cela était dû à la solubilisation de l'hémicellulose et de la lignine et à la rupture des liaisons α -éther et des liaisons ester entre les groupes carboxyliques de l'hémicellulose et les groupes hydroxyles de la lignine [6]. De plus, il a été rapporté qu'un temps de traitement plus long du traitement alcalin ou de blanchiment élimine une teneur plus élevée en hémicellulose et en lignine des fibres lignocellulosiques [7].

Tableau III.1: Composition chimique des fibres de chanvre non traitées et traitées chimiquement en comparaison avec d'autres matériaux cellulosiques

Sources de cellulose	Traitement	Cellulose (% en poids)	Hémicellulose (% en poids)	Réfs
Chanvre	Non traitée	65.0±0.7	17.6±0.6	Cette étude
	Alcalin + Blanchiment	82.5±0.1	4.1±0.1	
Jacinthe d'eau	Non traitée	52.1±0.4	17.6±0.5	[8]
	Alcalin + Blanchiment	76.6±0.1	14.9±0.3	
Palmier pêche	Non traitée	34.2±0.4	21.3±0.2	[1]
	Alcalin	35.1±0.1	22.8±0.1	
	Blanchiment	44.6±0.3	27.1±0.1	
Feuille d'ananas	Non traitée	32.6±2.2	22.5±1.2	[7]
	Alcalin + Blanchiment	64.8±2.2	1.1±0.8	
Ramie	Non traitée	69.8	9.6	[9]
	Alcalin + Blanchiment	86.7	6.4	
Bois	Non traitée	64.4±4.3	27.1±3.3	[10]
	Blanchiment + Alcalin + Blanchiment	80.2±4.2	17.7±3.3	
Bambou	Non traitée	47.8±1.9	27.2±4.3	[10]
	Blanchiment + Alcalin + Blanchiment	84.4±1.8	14.6±0.5	
La paille de blé	Non traitée	39.8±3.1	34.2±2.7	[10]
	Blanchiment + Alcalin + Blanchiment	84.1±2.6	13.9±2.1	
Lin	Non traitée	75.4±0.2	13.4±2.8	[10]
	Blanchiment + Alcalin + Blanchiment	88.8±1.5	9.1±1.0	
Résidus de carotte	Non traitée	45	26	[11]
	Alcalin + Blanchiment	88	10	
Résidu d'orge	Non traitée	17	29	[11]
	Alcalin + Blanchiment	70	23	

Le rendement après le prétraitement chimique était d'environ 60 %, ce qui explique l'élimination des composés non cellulosiques, les pertes de fibres plus petites à travers le tamis pendant les étapes de rinçage et l'élimination de l'eau adsorbée dans les fibres brutes lors du séchage. Ce résultat est compatible avec la teneur cellulosique rapportée dans la littérature pour les fibres de chanvre de Carmagnola [3]. A l'issue du traitement, la suspension de nanocellulose récupérée après la défibrillation mécanique représentait 97 % en poids des fibres traitées chimiquement, conduisant ainsi à un rendement global de 57 %.

Il a été rapporté que le blanchiment avec de l'hypochlorure de sodium est plus efficace pour éliminer la lignine que le peroxyde d'hydrogène, ce qui donne moins de lignine restant dans les échantillons de cellulose. Plus de 80 % de la lignine a été éliminée du rachis de banane à l'aide d'hypochlorure de sodium, tandis qu'une perte de lignine d'environ 40 % a été observée avec l'utilisation de peroxyde d'hydrogène [12]. Ouyang et al [13] ont rapporté qu'en augmentant la concentration de chlorite de sodium, on obtenait un rendement d'élimination de la lignine plus élevé. Le rendement d'élimination de la lignine est passé de 41,7 % à 68,5 % lorsque l'augmentation de la concentration en chlorite de sodium de 2 % à 8 % a été appliquée.

III.2.3. Changements structuraux

Les altérations des groupes fonctionnels causées par les différents traitements ont été largement étudiée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres FTIR des fibres de chanvre avant et après traitement chimique et des NFC désintégrés avec différents temps de traitement mécanique sont présentés dans la Figure III.2.

Pour l'ensemble des échantillons, il a été observé le large pic situé dans la région de 3600 à 3000 cm^{-1} attribué aux vibrations d'étirement -OH pour la liaison hydrogène inter et intra-moléculaire [1, 14-16]. Ce pic était plus intense dans le cas des fibres traitées chimiquement, indiquant une teneur en cellulose plus élevée en raison de l'élimination de la lignine et de l'hémicellulose déposées à la surface et à l'intérieur des fibres [17-20]. Le pic à 2918 cm^{-1} est attribué à l'étirement C-H aliphatique des molécules de cellulose [21]. La vibration d'étirement H-O-H résultant de l'absorption d'eau est apparue à 1640 cm^{-1} .

De plus, l'élimination de la phase amorphe, lignine et hémicellulose, de la surface des fibres, et à l'intérieur des fibres, a été confirmée par la disparition des bandes caractéristiques de ces composés dans les spectres des fibres traitées chimiquement (traitement mécanique 0 min), ce qui était bien en accord avec la mesure de la composition chimique. A 1730 cm^{-1} , l'épaule attribuable soit aux groupements acétyle et ester uronique de l'hémicellulose, soit aux liaisons ester des groupements carboxyliques des acides férulique et p-coumarique de la lignine et/ou de l'hémicellulose a disparu en raison de l'oxydation des unités terminales de glucopyranose et de la rupture de liaisons ester des groupes carboxyliques [22-24]. Le pic à 1512 cm^{-1} attribué à l'étirement C=C dans les cycles aromatiques de la structure de la lignine et le pic à 1240 cm^{-1} correspondant aux composés ester, éther ou phénol sont absents. De plus, la teneur plus élevée en cellulose a été confirmée par la plus forte intensité de la bande à 1160 cm^{-1} correspondant à l'étirement C-O-C des liaisons glycosidiques β -1,4 des chaînes de cellulose [25]. Les bandes situées à 1030 et 829 cm^{-1} , attribuées à l'étirement des vibrations squelettiques du cycle pyranose C-O-C et aux vibrations de basculement C-H des molécules de cellulose, respectivement, ont été remarquées pour tous les échantillons de cellulose [26].

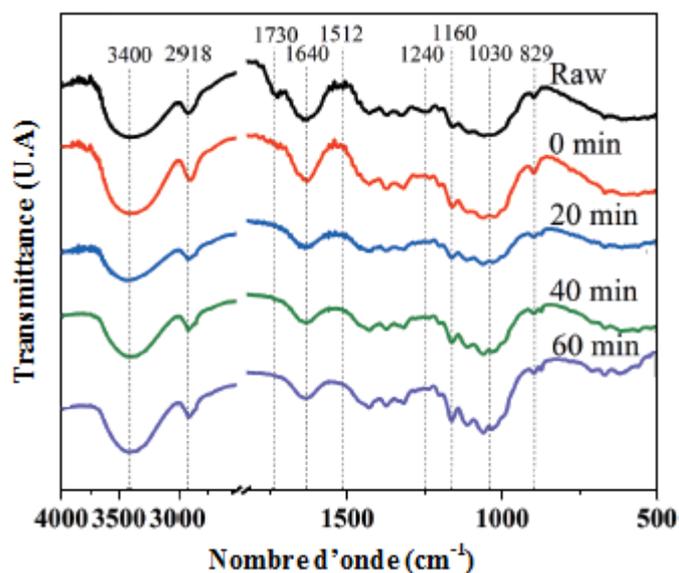


Figure III.2 : Spectres FTIR des fibres de chanvre avant et après traitement chimique et des NFC traitées avec différents temps de traitement mécanique.

En outre, des spectres FTIR similaires de NFC préparées avec différents temps de traitement mécanique ont été observés, indiquant aucune influence sur la structure de la cellulose et les groupes fonctionnels à la suite de la désintégration des fibres par un homogénéisateur à grande vitesse. Ce résultat était en bon accord avec les études précédentes. Le traitement mécanique n'a pas pu former de nouveaux groupes fonctionnels, et les modifications de la structure de la cellulose ont été principalement induites par le traitement chimique [1]. Pakutsah et Aht-Ong ont également rapporté qu'un grand nombre de cycles de défibrillation mécanique (jusqu'à 30 cycles) ne pouvaient pas générer d'autres groupes fonctionnels ni modifier la structure de la cellulose [8].

III.2.4. Cristallinité

Les changements de degré de cristallinité des fibres de chanvre avant et après traitement chimique et des NFC désintégrées avec différents temps de traitement mécanique ont été effectués en utilisant la diffraction des rayons X. La figure III.3 présente les résultats obtenus.

Des diagrammes de diffraction similaires avec des pics situés à 2θ de $\sim 16,5^\circ$ et $22,5^\circ$, attribués aux plans cristallographiques de (110) et (200) qui correspondent à la structure typique de la Cellulose I, ont été observés pour les fibres non traitées et traitées [27-28]. Bien que le traitement avec une concentration alcaline élevée puisse traverser la structure de la cellulose I à celle de la cellulose II, cette transformation n'a pas pu être observée dans ce cas en raison d'une faible concentration alcaline utilisée [29-30]. Ceci était bien en accord avec la découverte rapportée par Yue et al que lorsque la concentration alcaline utilisée pour traiter les fibres était inférieure à 10 % en poids, la conversion structurelle de la cellulose I en cellulose II ne pouvait pas être développée [31]. Le pic le plus net situé à $22,5^\circ$ a été observé pour les fibres traitées chimiquement (0 min traitement mécanique), donnant un degré de cristallinité de 76,7% contre celui de 62,4% pour les fibres brutes. L'augmentation de l'indice de cristallinité des fibres traitées chimiquement était due à l'élimination des régions amorphes des parties non cellulosiques telles que l'hémicellulose, la lignine et d'autres composants. Il a été rapporté que l'indice de cristallinité était altéré lorsque des fibres de cellulose telles que l'herbe aride indigène australienne *Triodia pungens* [32], la paille de canola, la coque de lupin bleu doux [33] et le bois de peuplier [6] passaient par des étapes de blanchiment et de délignification.

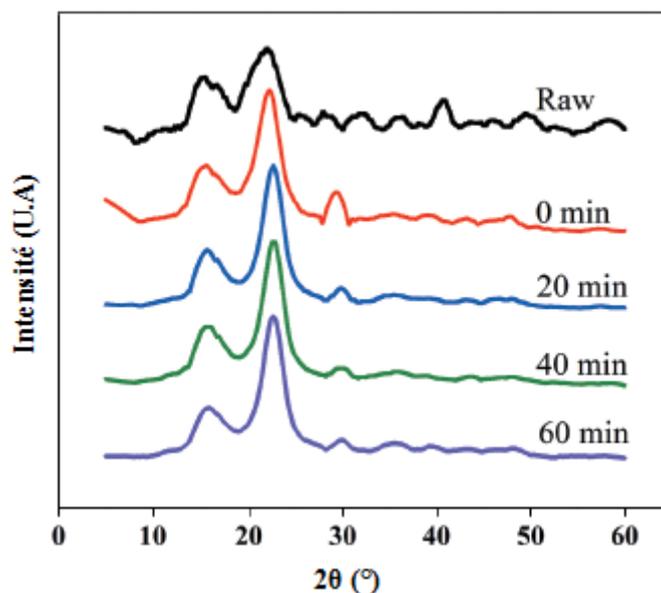


Figure III.3 : Diffractogrammes de rayons X des fibres de chanvre avant et après traitement chimique et des NFC traitées avec différents temps de traitement mécanique.

De plus, l'indice de cristallinité a été utilisé pour observer l'endommagement des nanofibrilles de cellulose en fonction des temps de traitement mécanique. La figure III.4 présente les valeurs en pourcentage du degré de cristallinité du NFC en fonction des temps de traitement mécanique.

Aucun changement dans le degré de cristallinité des matériaux NFC n'a été observé. Cela impliquait que le traitement mécanique d'homogénéisation à grande vitesse utilisé dans cette étude pourrait entraîner moins de dégradation des chaînes de cellulose par rapport à d'autres traitements mécaniques tels que le mélange à grande vitesse, le broyage et la microfluidisation. Par exemple, la réduction de l'indice de cristallinité des NFC préparées par un mélangeur à grande vitesse a été observée [34]. Le degré de cristallinité de la cellulose est passé de 73 % à 68 % lorsque le temps de mélange à grande vitesse est passé de 5 à 30 min [34]. En outre, Uetani et Yano ont constaté une légère destruction de la structure cristalline au début du traitement de mélange à grande vitesse [35]. La diminution progressive de l'indice de cristallinité de ~ 72 à ~ 69 % a été signalée lorsque le temps de mélange de 5 min a été appliqué, tandis que la réduction du degré de cristallinité de ~ 10 % pour la cellulose a été signalée pour un seul passage dans le broyage [35]. De plus, il a été observé que la réduction de l'indice de cristallinité dépendait d'un certain nombre de passages dans un homogénéisateur à haute pression [8].

Une valeur de 66,4 % pour le degré de cristallinité a été présentée à partir des NFC passant par le processus de défibrillation pendant 30 cycles tandis que la pâte purifiée avait l'indice de cristallinité de 71,0 %. Cette diminution était due à la rupture des régions cristallines provoquée par des forces de cisaillement et d'impact sévères.

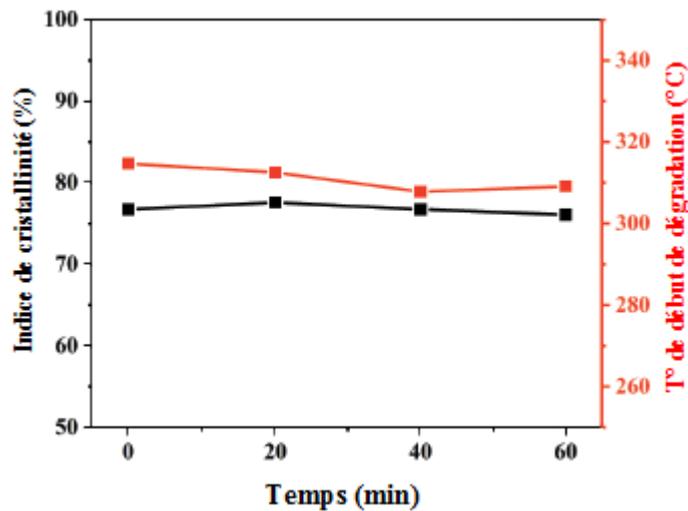


Figure III.4 : Indice de cristallinité et température de début de dégradation des NFC en fonction des temps de traitement mécanique.

III.2.5. Propriétés thermiques

Les stabilités thermiques des fibres de chanvre avant et après traitement chimique et des NFC désintégrés avec différents temps de traitement mécanique ont été étudiées. La figure III.5 présente les courbes thermogravimétriques correspondant.

Généralement, la perte de poids initiale des fibres de cellulose trouvée dans la plage de 25– 105 °C est attribuée à l'évaporation de l'humidité et à l'élimination de l'eau liée [36].

Le deuxième état de transition thermique prononcé est la dégradation de l'hémicellulose qui se produit entre 220 °C et 300 °C tandis que la cellulose commence à se décomposer à 315-400 °C en raison de la dépolymérisation thermique, de la décarboxylation et de la décomposition des liaisons glycosidiques [37-38]. La large décomposition thermique de la lignine se situe entre 200 °C et 600 °C en raison de sa structure complexe avec plusieurs groupes fonctionnels oxygénés tels que les aromatiques, les phénoliques et les hydroxylphénoliques [39].

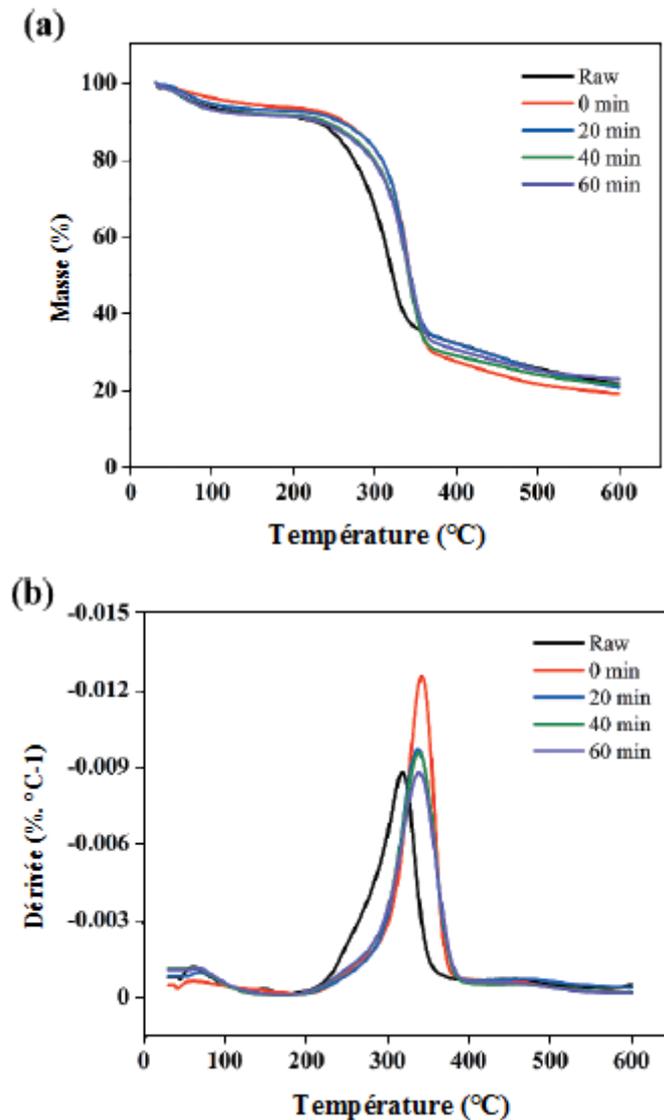


Figure III.5 : (a) Thermogrammes TG et (b) DTG des fibres de chanvre avant et après traitement chimique et des NFC traitées avec différents temps de traitement mécanique.

Les fibres de chanvre non traitées présentaient des étapes de transition multi-thermiques tandis qu'une seule étape de transition thermique a été remarquée pour les fibres traitées chimiquement et les NFC. Cela était dû à l'existence de multiples composants tels que la cire, l'hémicellulose, la lignine et d'autres compositions non cellulosiques dans les fibres brutes. Lorsque les fibres ont été traitées avec une série de processus de traitement chimique, une augmentation de la température de début de dégradation thermique à 314,7 °C a été trouvée par rapport à celle de 218,2 °C pour les fibres brutes.

La température de dégradation thermique inférieure des fibres non traitées par rapport à celle des fibres traitées chimiquement a déjà été trouvée en raison de la disponibilité de l'hémicellulos [40]. De plus, la teneur plus élevée en résidus à 600 °C des fibres brutes a été attribuée à la carbonisation des composants lingo-cellulosiques. L'augmentation de la température de dégradation thermique des fibres après purification était en bon accord avec les résultats publiés, tels que présentés dans le tableau III.2. Il convient de noter que le degré de polymérisation, l'indice de cristallinité et l'énergie des liaisons hydrogène jouent un rôle essentiel pour dominer la température de début de dégradation des fibres de cellulose [41].

Tableau III.2: Comparaison des températures de début de dégradation entre les fibres cellulosiques brutes et purifiées de différentes sources lignocellulosiques

Sources de cellulose	Traitement	La température de début de dégradation (°C)	Réfs
Chanvre	Brute	218.2	Cette étude
	Purifiée	314.7	
Jacinthe d'eau	Brute	257	[8]
	Purifiée	315	
Bambou	Brute	260.7	[44]
	Purifiée	338.7	
La paille de riz	Brute	199	[6]
	Purifiée	255	
Bois de peuplier	Brute	213	[6]
	Purifiée	257	
Coque de lupin	Brute	238	[33]
	Purifiée	301	
Paille de colza	Brute	232	[33]
	Purifiée	298	
Coquilles de graines de sagou	Brute	230	[4]
	Purifiée	250	

La température de dégradation du NFC préparé en fonction des temps de traitement mécanique est présentée dans la figure III.4. Lorsqu'un temps de traitement plus long a été appliqué, une légère diminution de la température de début de dégradation du NFC a pu être observée. Avec le temps de traitement de 20 min, la température de dégradation a diminué à 312,5 °C à partir de la température de dégradation de 314,7 °C des fibres non traitées mécaniquement (0 min).

La NFC traitée pendant 60 min avait une température de dégradation de 309,1°C. La légère diminution de cette température de dégradation pourrait être due à la scission des chaînes moléculaires cellulosiques induite par une force de cisaillement élevée lors du traitement mécanique. Des stabilités thermiques faibles similaires ont été présentées pour les NFC traitées avec un nombre plus élevé de cycles de défibrillation [8] et avec un broyage à billes pendant un temps de traitement plus long [42]. De plus, il a été souligné que la diminution de la température de dégradation du NFC par rapport aux temps de traitement mécanique était bien corrélée à la réduction de l'indice de cristallinité et du degré de polymérisation (DP) [8]. La réduction significative du DP a été observée lorsqu'un grand nombre de cycles de défibrillation ont été appliqués. La valeur DP de 1.291 obtenue à partir des fibres purifiées a été réduite à 1.135 pour les NFC traitées pendant 30 cycles [14]. Cette réduction est en accord avec les travaux de Megashah et al. [42]. Lorsque la pâte non traitée avec un DP de 1.370 ± 28 a été soumise au processus de broyage à disque humide, le DP des NFC a diminué à 715 ± 8 .

Les forces mécaniques ont joué un rôle vital pour endommager les chaînes de cellulose, entraînant un DP inférieur et fibres plus courtes [43-44]. Selon ces découvertes de la réduction de DP associée à la diminution des résultats de la température de début de dégradation des échantillons de cellulose désintégrée avec des temps de traitement plus longs, cela pourrait impliquer que le DP du NFC préparée dans ce travail pourrait être affectée en fonction des temps de traitement mécanique.

III.2.6. Morphologie

III.2.6.1. Évolution des dimensions et morphologie des fibres lors du prétraitement chimique

L'évolution des dimensions de la fibre de chanvre au cours du prétraitement chimique est représentée dans la figure III.6, et la figure III.7 montre des images MEB de la surface des fibres après chaque étape de prétraitement.

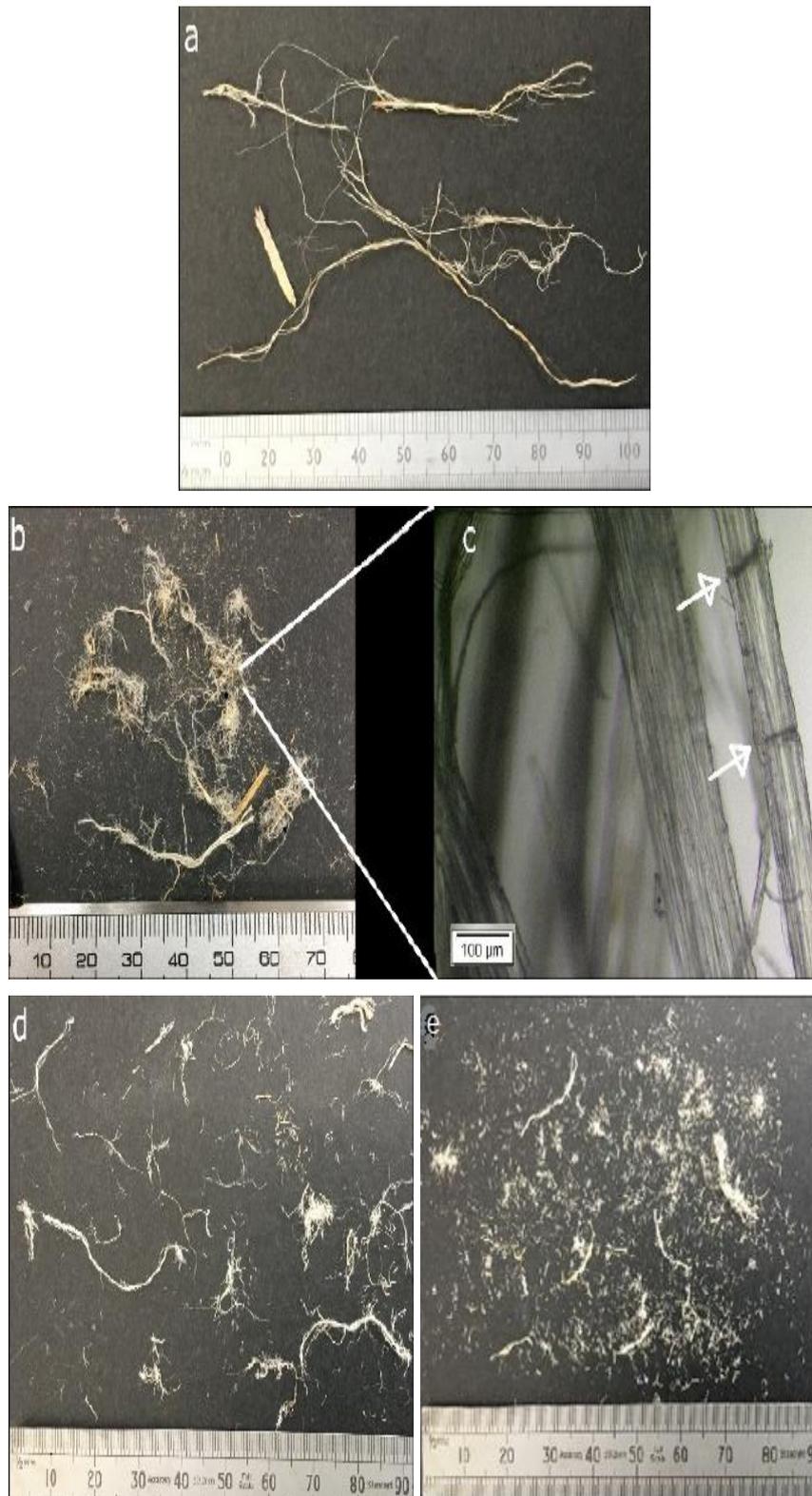


Figure III.6 : Images montrant l'évolution des dimensions des fibres de chanvre ; (a) fibres brutes, (b) fibres coupées, (c) micrographie optique des fibres coupées dans lesquelles les dislocations apparaissent sous forme de lignes sombres transversales, indiquées par les flèches ; (d) fibres après le traitement alcalin; (e) fibres après le traitement de blanchiment.

Les fibres brutes de chanvre étaient composées de fibres libériennes primaires et secondaires avec une large gamme de dimensions, avec des largeurs de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres et des longueurs jusqu'à 150 mm, et un petit nombre de fragments d'anas, avec des largeurs allant jusqu'à 2 mm et longueurs jusqu'à 10–20 mm (Figure III.6a).

Après hachage (Figure III.6b), la longueur maximale des fibres a été réduite à environ 40 mm, avec une grande quantité de fibres plus courtes, de sorte que la longueur médiane était d'environ 5 mm ; des dislocations (défauts), apparaissant sous forme de lignes sombres transversales sur les micrographies optiques, ont pu être observées (Figure III.6c).

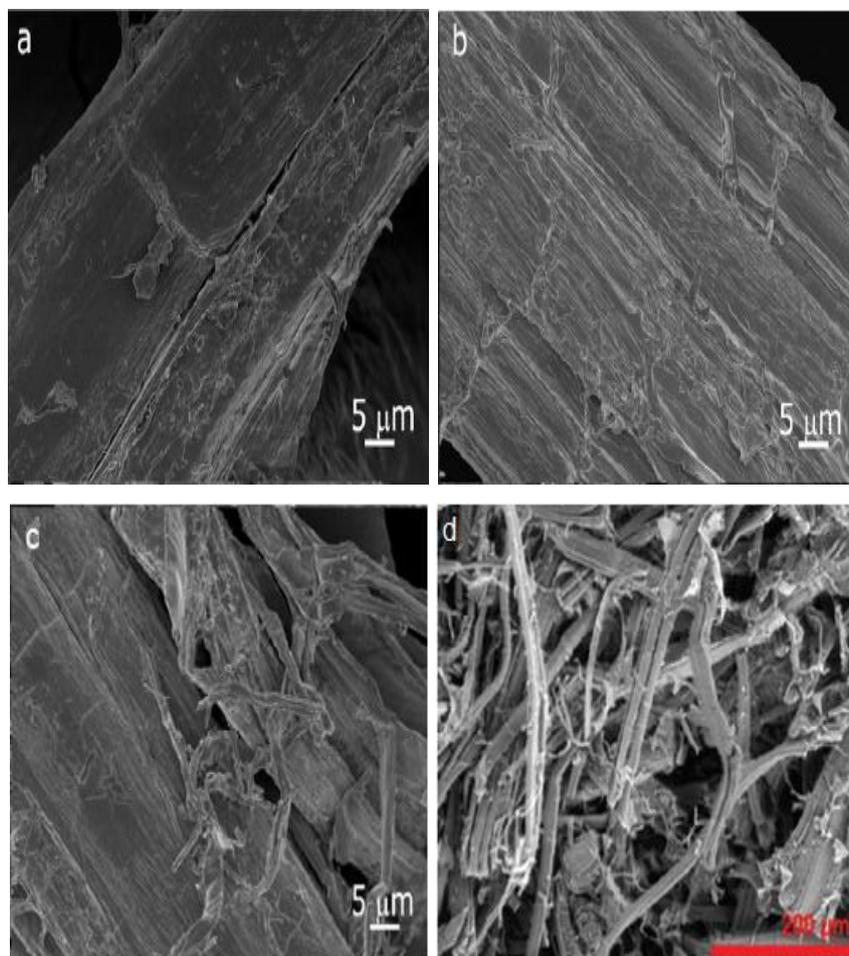


Figure III.7 : Images MEB des fibres de chanvre après chaque étape de prétraitement montrant l'apparence de leur surface: (a) les fibres hachées (avant traitement); (b) et (c) après le traitement alcalin et (d) après le traitement de blanchiment

L'action mécanique des pales du mélangeur a non seulement coupé les fibres, mais a également favorisé la séparation des faisceaux de fibres individuelles.

Les faisceaux de fibres avaient des sections de formes irrégulières, tandis que les fibres individuelles avaient des sections plus rondes (Figure III.7a). Les largeurs de fibres étaient principalement comprises entre 1 et 500 μm , une grande partie des fibres ayant des largeurs inférieures à 80 μm . Quelques fragments d'anas d'une largeur allant jusqu'à environ 1 mm étaient encore visibles.

La surface des faisceaux de fibres était rugueuse car la lamelle médiane entourait toujours les fibres individuelles; quelques fibres minces avec des dimensions microniques à submicroniques se sont écartées de la surface des faisceaux de fibres (Figure III.7.a).

Après le prétraitement alcalin, les fibres avaient encore des longueurs jusqu'à 40 mm, bien que, en ce qui concerne les fibres hachées, le nombre de fibres plus courtes a augmenté, la valeur médiane pour la longueur diminuant à 2 mm. Les largeurs des fibres étaient similaires à celles des fibres hachées.

En raison de l'élimination de la lamelle moyenne, les composés non cellulosiques, les fibres individuelles composant les faisceaux ont été desserré et devenues clairement visibles, mais ne se sont pas séparées plus loin (Figure III.7b.c), car même des concentrations élevées de NaOH ont été signalées pour ne pas être complètement supprimer toute la lignine et pectine cimentant les faisceaux [45]. Les largeurs estimées des fibres individuelles, 3 μm à 20 μm , étaient cohérentes avec celles rapportées dans la littérature [45, 46]. Certains filaments minces en forme de ruban, probablement des parties de fibres individuelles endommagées, pouvaient être vues saillantes de leurs surfaces (Figure III.7c). Une quantité légèrement plus élevée de fibres plus courtes a pu être observée, tandis que les largeurs observées n'ont pas changé considérablement par rapport à l'étape précédente.

Le prétraitement de blanchiment a réduit la longueur des fibres, probablement en raison de l'hydrolyse acide, qui est connue pour affaiblir les fibres aux dislocations [47]. Les longueurs observées étaient de 0,1 mm à 16 mm, avec une longueur médiane de 0,9 mm (Figure III.6e). Cette gamme de longueurs est conforme à celle rapportée par Tatyana et al [46]. Le traitement a favorisé la séparation des fibres individuelles par élimination consécutive de la lignine, comme indiqué dans d'autres travaux [48]. En conséquence, la quantité de fibres plus fines a augmenté, la valeur médiane de la largeur des fibres diminuant à environ 16 μm , bien que la limite supérieure des largeurs de fibres observées n'ait pas changé, car tous les faisceaux n'ont pas été perturbés (Figure III.6e).

Les fibres individuelles présentent une structure non alignée et aléatoire. Elles sont enchevêtrées et superposées avec une taille inégale (Figure III.7d).

III.2.6.2. Morphologie des fibres lors du traitement mécanique

La morphologie de NFC extraite des fibres traitées chimiquement par rapport à divers temps de traitement mécanique à l'aide du processus d'homogénéisation à grande vitesse a été examinée pour différencier les changements dans la largeur des fibrilles. La figure III.8 présente des images de NFC désintégrées à partir de fibres brutes à structure poreuse prises par microscopie électronique à balayage (MEB).

Avec un temps de traitement de 10 min, des largeurs de fibrilles NFC de $22,97 \pm 6,20$ nm ont été fibrillées à partir de fibres brutes de chanvre de la taille d'un micron ; cependant, des fibres de chanvre de la taille d'un micron pouvaient encore être observées. Avec l'augmentation des temps de fibrillation mécanique, les largeurs de NFC désintégrée sont devenues plus faibles. La largeur moyenne des fibres a diminué à $16,76 \pm 3,01$ nm lorsque les fibres ont été traitées mécaniquement pendant 40 min. Avec un traitement de plus de 40 min, aucun changement significatif de la largeur de NFC n'a été observé alors que des fibres de taille micrométrique n'ont pas pu être observées. Cela pourrait impliquer que toutes les fibres ont été fibrillées pour former des NFC. En tant que matériau à structure poreuse avec de grandes cavités d'air associées à une moindre teneur en lignine agissant comme un adhésif pour renforcer les parois cellulaires dans les fibres de chanvre brutes [49-50], cela pourrait conduire à la fibrillation avec une étape de traitement mécanique rapide [31]. La défibrillation des CNF a été rapportée à l'aide d'un seul mélange à grande vitesse pendant 5 min [31]. Avec des temps de traitement plus longs, de plus grandes quantités de ces nanofibres ont été observées.

Une fibrillation similaire des NFC à partir de fibres de lyocell avec une force mécanique associée à l'eau a été rapportée [50]. L'apparition de la fibrillation des fibres a été principalement causée par la rupture de la liaison hydrogène intramoléculaire entre les chaînes de cellulose. Avec un temps de traitement de 10 min, le diamètre moyen des fibrilles a été réduit à ~ 450 nm, et cela a ensuite diminué jusqu'à 30 min de traitement mécanique. Aucune réduction supplémentaire du diamètre moyen des fibrilles n'a été remarquée en raison de la limitation de la force de cisaillement générée par cette approche.

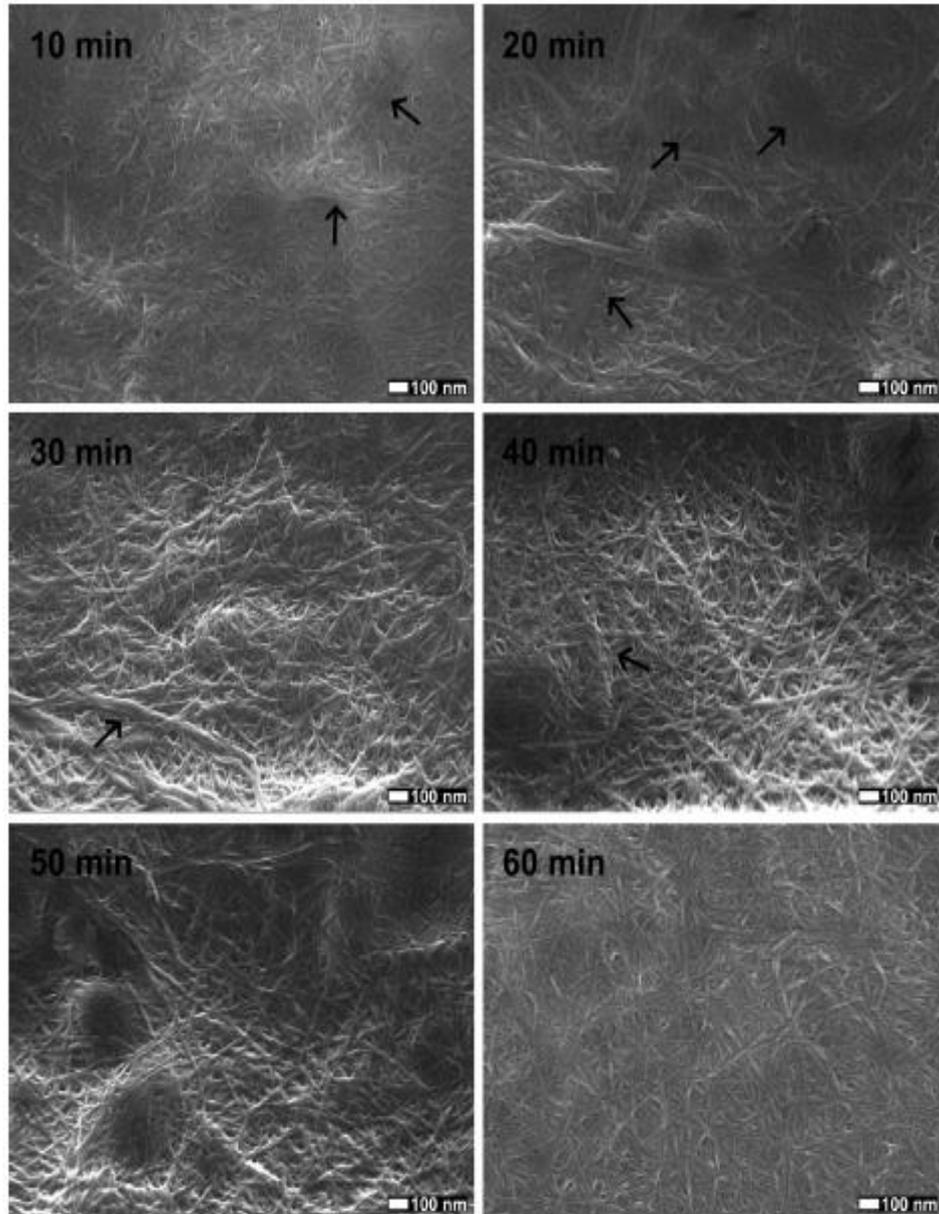


Figure III.8 : Images de microscopie électronique à balayage (SEM) de NFC traitées avec différents temps de traitement mécanique.

Pour résumer, les dimensions des fibres de chanvre après chaque étape de prétraitement sont comparées dans les graphiques de la figure III.9. On peut conclure qu'une réduction de la longueur a été obtenue progressivement tout au long des prétraitements, avec une diminution brutale après l'homogénéisation. D'un autre côté, la largeur des fibres n'a pas diminué de manière significative avec les prétraitements chimiques, tandis qu'une diminution significative a été obtenue avec l'homogénéisation, ce qui suggère que l'apport d'énergie mécanique est nécessaire pour séparer les fibres individuelles.

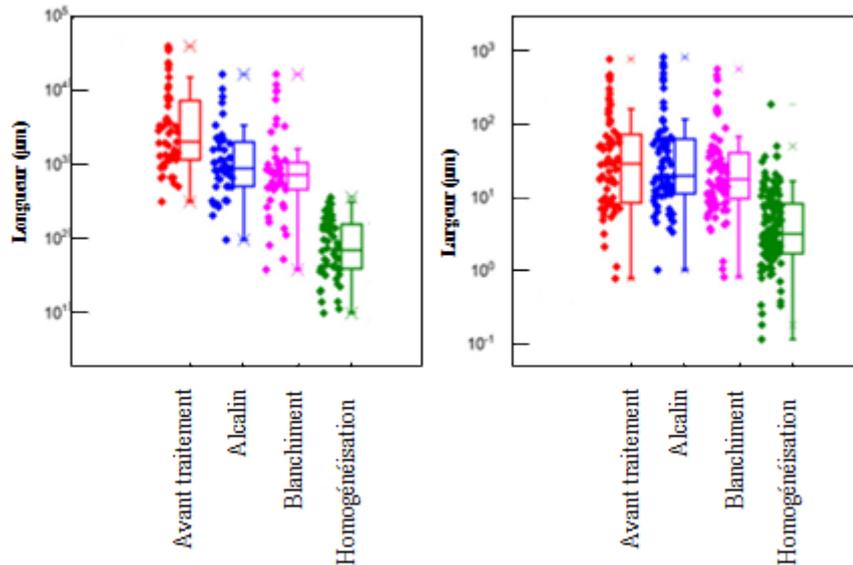


Figure III.9 : Les longueurs et largeurs des fibres de chanvre après chaque étape de prétraitement. Les points de données mesurés sont affichés à proximité des cases correspondantes.

La fraction nanométrique séparée par décantation comme mentionné dans le chapitre II pour l'inspection par MET (Figure III.10), était composée de nanofibrilles individuelles avec des longueurs de 100 à 300 nm et des largeurs de 5 à 12 nm, et des piles de fibrilles avec des longueurs de 380 nm à 3 µm et largeurs entre 20 nm et 200 nm. Les dimensions des nanofibrilles individuelles étaient comparables à celles des nanocristaux de cellulose (CNC) obtenues par Luzi et al à partir des fibres libériennes de chanvre par hydrolyse acide et à celles obtenues par Xu et al à partir des fibres libériennes de chanvre et de lin par traitement avec de l'endoglucanase [51-52].

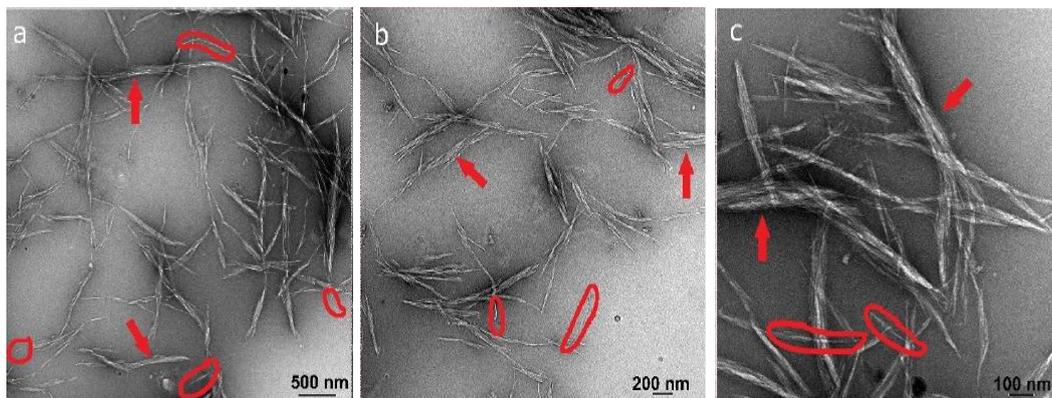


Figure III.10 : Images MET de la fraction nanosise de la suspension nanocellulose à (a) un faible grossissement, (b) un grossissement intermédiaire et (c) un grossissement élevé. Dans toutes les images, des exemples de fibrilles individuelles sont encerclés et des exemples de piles de fibrilles sont indiqués par des flèches.

III.2.7. Compatibilité de la nanocellulose avec les solvants

Comme la nanocellulose est un agent de renforcement efficace dans les composites polymères, où la matrice a généralement une faible polarité, la compatibilité avec différents solvants a été testée. Des échantillons de la suspension recueillis après le broyage par friction ultrafine ont été dilués en ajoutant soit de l'eau distillée, de l'éthanol ou de l'acétone, pour obtenir une teneur en solides de 0,25 % en poids. Les suspensions obtenues ont été laissées au repos à température ambiante pendant 12 jours, comme le montre la figure III.11.

La suspension dans l'eau était stable, ne montrant aucune sédimentation. Dans l'eau/éthanol et l'eau/acétone, il y a eu une certaine sédimentation des fibrilles de cellulose ; alors qu'après 1 h, seule la solution eau/acétone présentait une certaine décantation, après 12 jours, une importante décantation était visible à la fois dans l'eau/éthanol et dans l'eau/acétone. La teneur en éthanol et en acétone dans les solutions était proche de 82 % en poids et la densité des solutions a été estimée à près de 840 kg/m^3 [65,66]. La décantation dans les mélanges de solvants organiques peut être attribuée à la plus faible densité par rapport à l'eau, qui permet une vitesse de décantation plus élevée ; la déstabilisation des fibrilles en présence des solvants organiques peut également être attribuée à leurs différents caractères polaires/dispersifs.

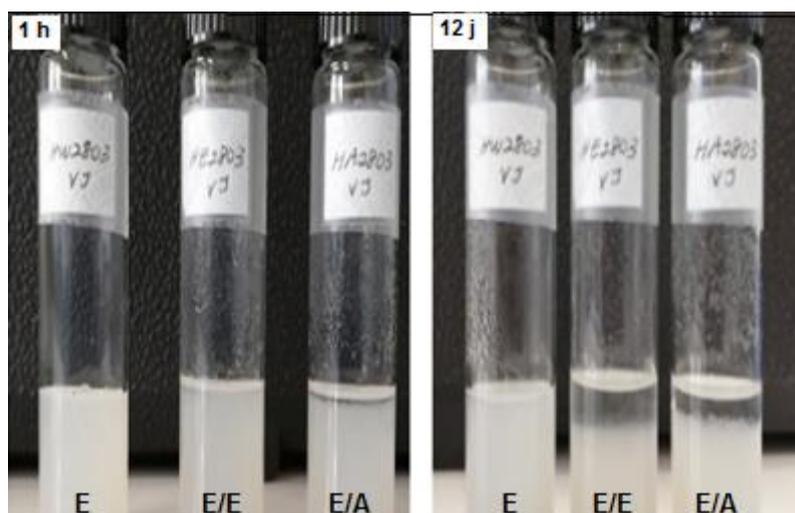


Figure III.11 : Nanocellulose de chanvre après décantation pendant 1 h (1 h) et 12 jours (12 j) dans différents solvants (E = eau, E/E = eau/éthanol, E/A = eau/acétone).

III.3. Caractérisation des films composites OSEA/NFC

Les composites préparés à l'aide de la solution avec 15 % en poids de résine seront désignés comme composites à faible teneur en nanocellulose (F-NFC) ; ceux préparés à l'aide de la solution avec 7 % en poids de résine seront désignés comme composites à teneur élevée en nanocellulose (E-NFC). Les compositions résultantes (exprimées en % en poids final de NFC sec dans le composite) et les épaisseurs des composites sont résumés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Descriptions des échantillons : concentration de monomère, concentration finale de NFC et épaisseur de film.

Code	Monomère	Solution d'impregnation		Épaisseur (µm)
		(% en poids de monomère)	NFC (% en poids)	
OSEA-NFC-F	OSEA	15	45 ± 4	100 ± 2
OSEA-NFC-E	OSEA	7	70 ± 5	90 ± 3

Des films composites autoportants flexibles ont été obtenus (Figure III.12). Les composites avec le % en poids de NFC inférieur étaient relativement transparents. Ceux avec le % en poids de NFC le plus élevé étaient légèrement flous en raison des effets diffusifs de la texture formée par la NFC à la surface.



Figure III.12 : Photos des composites : (a) OSEA-NFC-F, (b) OSEA-NFC-E

III.3.1. Analyse FTIR

La réaction de photopolymérisation par ouverture des doubles liaisons a été suivie par FT-IR. Les spectres FTIR du film NFC pur, de l'acrylate époxydé d'huile de Soja et des composites NFC/OSEA avant et après différents temps d'irradiation sont présentés dans la figure III.13.

Le spectre du film NFC (Figure III.13.a) a montré des pics caractéristiques à 3320, 2889, 1160, 1054 et 895 cm^{-1} , correspondant à l'étirement O–H des groupes hydroxyles, à l'étirement C–H, à l'étirement asymétrique C–O–C au niveau des liaisons β -glucosidiques, à la vibration squelettique de l'anneau pyranose C–O–C, à la vibration de la liaison β -glycosidiques des anneaux de glucose respectivement. Les vibrations d'étirement –COH des alcools primaires (C6) et secondaires (C2 et C3) des unités de glucose sont situées respectivement à 1028 et 1104 cm^{-1} [53-55].

Le spectre de l'OSEA pur, illustré à la (Figure III.13.b), était caractérisé par un pic faible et large à 3460 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'étirement O–H. Deux pics intenses à 2921 cm^{-1} et 2853 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement de la liaison sp^3 C–H dans les groupes –CH₃ et –CH₂, respectivement.

Les groupements acrylates d'OSEA ont été identifiés par les traits caractéristiques suivants : un pic à 1731 cm^{-1} correspondant au groupe carbonyle (C=O) alors que la vibration d'étirement de la double liaison aliphatique C=C est assignée par trois pics ; un double pic à 1636 cm^{-1} et 1618 cm^{-1} , et l'autre à 809 cm^{-1} . Les pics à 1457 cm^{-1} et 1160 cm^{-1} sont dus à la déformation C–H dans les liaisons CH₂– et –CH₃, qui proviennent des séquences aliphatiques inhérentes de l'OSEA, et à la vibration d'étirement C–O–C respectivement [14, 56-58].

Le spectre des composites a montré les principaux pics caractéristiques résultant de la combinaison de ceux de NFC et d'OSEA (Figure III.13.c.d).

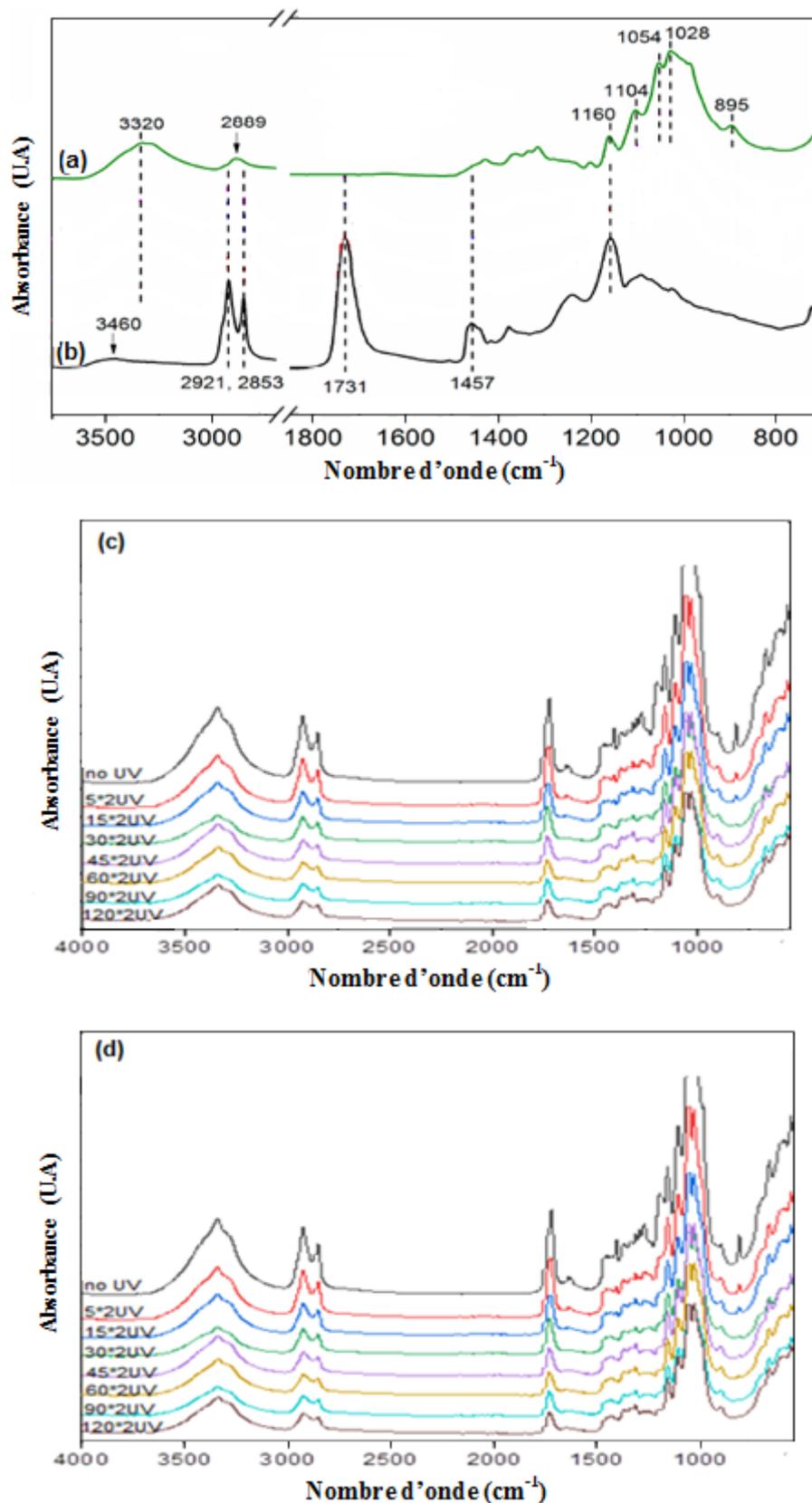


Figure III.13 : Spectres FTIR (a) du film NFC pur, (b) de la résine époxy acrylate de l'huile de soja, (c) des composites ; OSEA-NFC-F et (d) OSEA-NFC-E, non durcis (sans UV) et durcis pendant différents temps d'irradiation UV.

III.3.1.1. Etude cinétique de la photopolymérisation

Sous irradiation UV, le photo-initiateur radicalaire (D1173) subit un clivage homolytique donnant deux radicaux carbonés, comme le montre la figure III.14. Ces radicaux actifs ouvrent les doubles liaisons dans le monomère (OSEA), favorisant ainsi la réaction de réticulation.

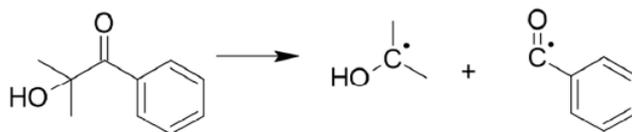


Figure III.14: Clivage homolytique du 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone (Darocur 1173) [59]

Parmi les pics correspondant à la double liaison acrylique C=C, le plus approprié à suivre était le signal à 809 cm^{-1} pour évaluer le degré de durcissement de l'acrylate époxydé d'huile de soja. Les autres pics à 1636 et 1618 cm^{-1} se trouvent dans une zone de perturbation.

La figure III.15 représente un agrandissement de la bande de suivi, à 809 cm^{-1} , en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV.

L'occurrence de la photopolymérisation a été clairement confirmée par la forte diminution de l'aire du pic c-à-d l'intensité avec l'augmentation du temps d'exposition à l'irradiation UV, indiquant que la réaction d'ouverture de cycle a atteint une conversion quantitative. En effet, les doubles liaisons C=C se combinaient en continu avec les radicaux créés et se convertissaient progressivement en C-C, participant au durcissement et augmentant la densité de réticulation. Cette conversion quantitative suggère le succès du durcissement des formulations OSEA/NFC.

Les pics correspondant à la liaison C=O dans le groupe acrylate se sont élargis et se sont déplacés vers des nombres d'onde plus élevés lorsque l'insaturation voisine a disparu. Cependant, Les autres bandes sont inchangées, montrant que seules les liaisons acryliques sont impliquées dans le processus de durcissement.

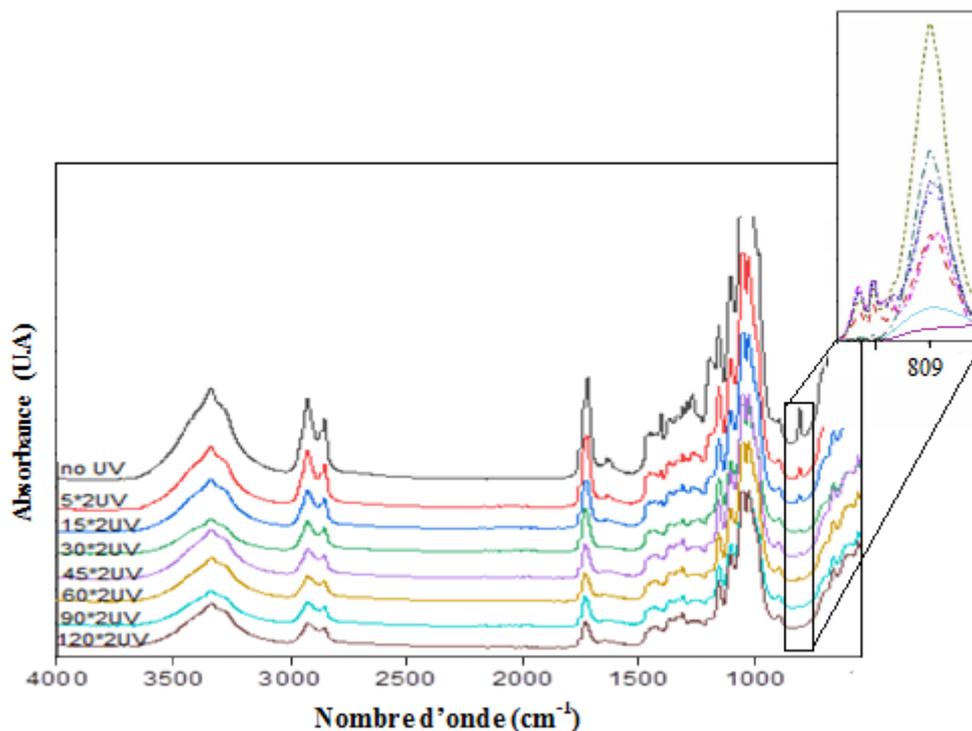


Figure III.15 : Agrandissement de la bande de suivi, à 809 cm^{-1} , en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV

III.3.1.1.1. Les paramètres influençant la cinétique de la photopolymérisation radicalaire

La cinétique de la réaction de photopolymérisation s'est avérée dépendre de plusieurs paramètres, y compris le photo-initiateur sélectionné, sa concentration, la concentration de la résine dans la solution d'imprégnation, qui détermine le rapport final résine/NFC. Cette polymérisation est également fortement influencée par les paramètres du processus de préparation, tels que le temps et l'intensité de l'irradiation UV. Donc afin d'optimiser la conversion de la fonction acrylate, ces facteurs ont été étudiés.

A. La présence d'oxygène

La polymérisation photoinduite de l'acrylate époxydé à base de l'huile de soja en présence de PI procède par un mécanisme radical qui est affecté par l'oxygène [38–40]; par conséquent, sa cinétique a été étudiée par FTIR à la fois sous air et à l'abri de l'air au moyen d'un film de polypropylène (PP) de 30 micromètres d'épaisseur, transparent aux UV.

La conversion des doubles liaisons acrylate à différents temps d'irradiation a été calculée à l'aide de l'équation 5 (Chapitre II) et est rapportée dans la figure III.16.

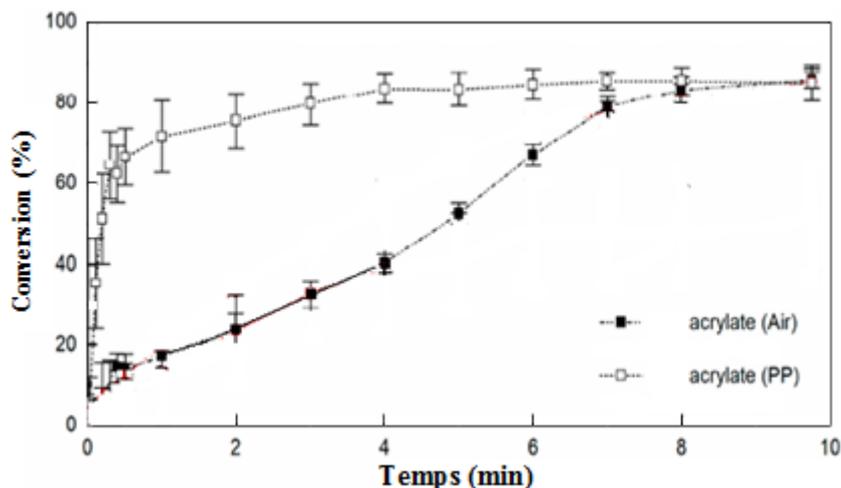


Figure III.16 : Conversion en fonction du temps des doubles liaisons acrylate pour les composites OSEA/NFC irradiés sous air (symboles pleins) et protégés de l'air au moyen d'un film PP (symboles creux)

Lorsque les composites ont été irradiés sous air, la réaction des doubles liaisons acrylate a commencé lentement et une conversion de 50 % a été atteinte après environ 5 min; puis la vitesse de réaction a augmenté et une conversion de 85 % a été atteinte dans les 9 min d'irradiation. La vitesse initiale lente de la réaction a été attribuée à l'inhibition de l'oxygène, typique des résines acrylates [39, 40].

En effet, l'oxygène peut piéger les radicaux libres initiateurs et les radicaux polymères en croissance, formant des radicaux peroxydes ; ceux-ci ne sont pas réactifs vis-à-vis des doubles liaisons acrylates et ne peuvent donc initier ou participer à aucune réaction de polymérisation, entraînant ainsi un ralentissement de la réaction jusqu'à ce que l'oxygène soit consommé [30]. Les radicaux peroxyde, en particulier lorsque des groupes éther sont présents sur la chaîne en croissance, peuvent alors former des hydroperoxydes, en extrayant des atomes d'hydrogène du squelette polymère et en créant ainsi un radical polymère centré sur le carbone qui peut réagir avec le monomère acrylate, provoquant la réinitiation de la réaction de polymérisation [41] ; cela donne lieu à une courbe sigmoïde typique pour la conversion en fonction du temps.

Lorsque les composites étaient irradiés en étant recouverte par le film PP et donc à l'abri de l'air, la polymérisation s'est déroulée rapidement depuis le début de l'irradiation, atteignant plus de 50 % de conversion en 30 secondes, et une conversion supérieure à 80 % a été atteinte en environ 4 minutes, augmentant lentement à plus de 85 % à la fin des 9 min d'irradiation.

B. L'intensité d'irradiation UV

Afin d'étudier l'influence de l'intensité d'irradiation sur la vitesse de polymérisation, une série de mesures a été réalisée à l'aide d'une lampe UV équipée d'une chambre purgée à l'azote pour garantir un environnement totalement exempt d'oxygène. Le composite OSEA/NFC a été irradié sous azote pendant des intervalles de temps donnés. Trois intensités lumineuses ont été utilisées, à savoir 100, 130 et 140 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ UVA. Les résultats des tests ont été présentés dans la figure III.17.

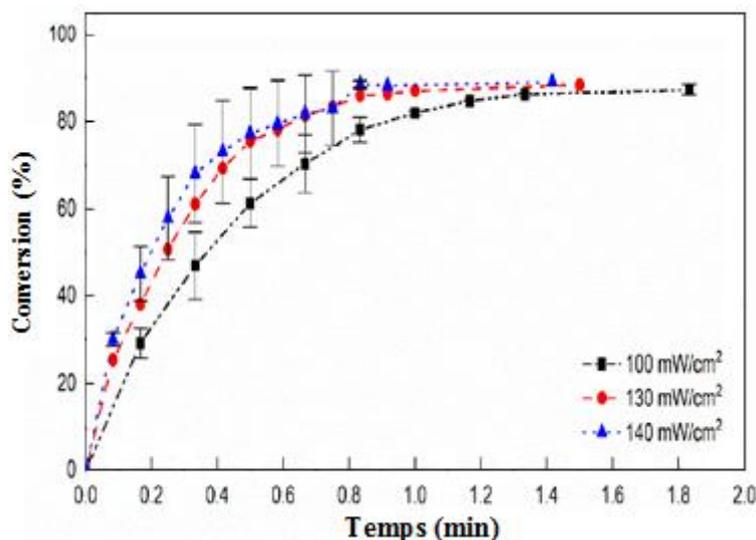


Figure III.17 : Conversion des doubles liaisons acrylate en fonction du temps pour des composites OSEA/NFC durcis à 100, 130 et 140 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ sous azote.

Alors que l'intensité d'irradiation augmente, la conversion des doubles liaisons C=C de l'acrylate époxydé augmente et la vitesse de durcissement s'améliore. Parce que plus de rayons ultraviolets atteignent le film à l'intérieur, cela peut améliorer efficacement la vitesse et l'effet de durcissement. Dans tous les cas une conversion de 87 à 89 % a été obtenue en des temps allant de 1 à 2 min, donc très rapidement car aucune réaction secondaire n'a eu lieu.

C. La concentration NFC/résine

Il est important de noter que la NFC absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 600 nm et que son absorbance augmente avec la diminution de la longueur d'onde, en particulier en dessous de 400 nm [50] ; ainsi, on s'attend à ce qu'elle affecte la réaction de photopolymérisation.

La conversion des doubles liaisons acrylate en fonction du temps pour les composites F-NFC et E-NFC durcis en atmosphère inerte est illustrée dans la figure III.18.

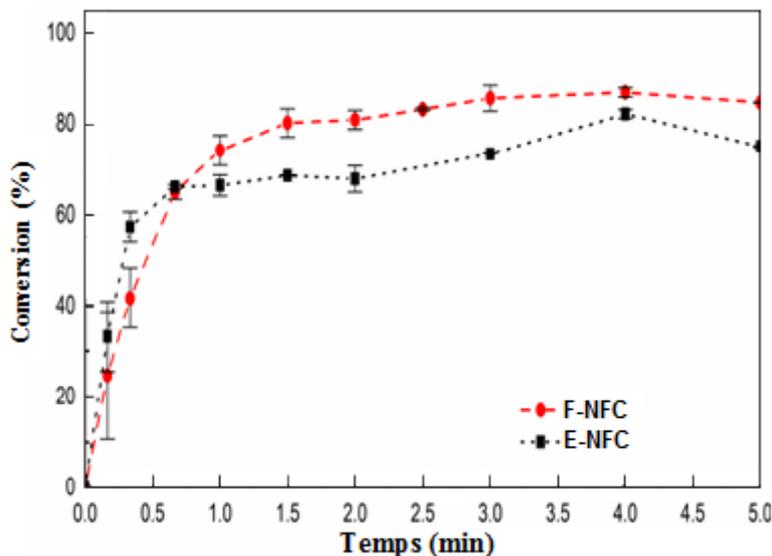


Figure III.18 : Conversion des doubles liaisons acrylates en fonction du temps pour les composites F-NFC et E-NFC irradiés à 100 mW.cm^{-2} sous azote.

La réactivité élevée des groupements acrylates se traduit par une vitesse de polymérisation initiale assez élevée (pente de la courbe). Les taux de réaction au début de la photopolymérisation étaient comparables dans la variabilité expérimentale pour les deux fractions NFC. La vitesse de polymérisation des composites a diminué, plus nettement lorsqu'une quantité plus élevée de NFC était présente, après 0,5 min. Ainsi, la conversion finale était un peu plus faible pour les composites E-NFC (environ 75 à 80 %) que pour les composites F-NFC (environ 85 %) et a été atteinte dans les 3 à 5 minutes suivant l'irradiation.

D. La concentration en photoamorceur

Afin d'étudier l'effet de la concentration en photoinitiateur sur la vitesse de photodurcissement, et donc la conversion des doubles liaisons acrylates, différentes concentrations de photoinitiateur ont été ajoutées à l'acrylate époxydé de l'huile de soja.

La figure III.19 présente l'évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction du temps pour des concentrations croissantes en Darocur de 1%, 2% et 3% en masse.

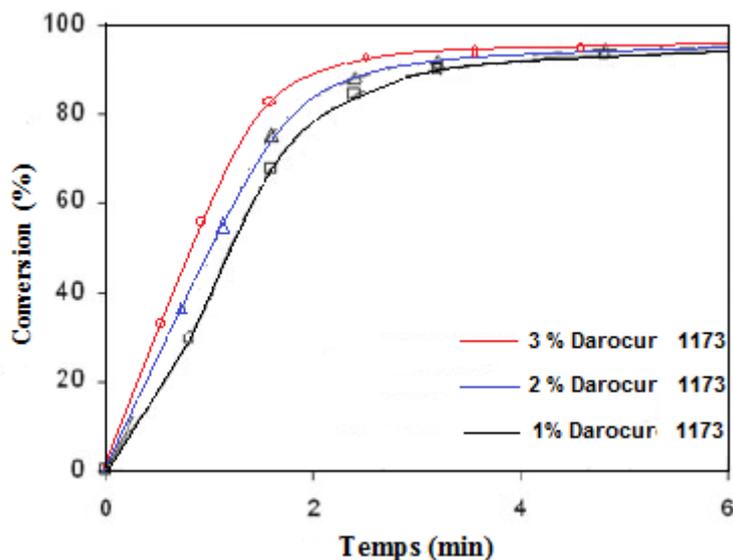


Figure III.19: Conversion des doubles liaisons acrylate en fonction du temps d'irradiation pour des composites OSEA/NFC durcis avec des concentrations croissantes en Darocur 1%, 2% et 3% en masse

L'augmentation de la concentration en photoamorceur entraîne une augmentation de la vitesse de polymérisation et de la conversion finale en fonction acrylate. Ces augmentations peuvent être expliquées par la présence d'une plus forte concentration en espèces réactives dans le milieu réactionnel à un instant t , les espèces sont capables d'activer, par unité de volume, un plus grand nombre de groupements fonctionnels.

III.3.2. Étude des propriétés des matériaux

III.3.2.1. Diffraction des rayons X

Afin de comprendre si le processus de fabrication des composites induit des changements dans la structure cristalline de la cellulose, une analyse par diffraction des rayons X des films NFC et des composites non polymérisés et polymérisés à 120 s a été réalisée davantage (Figure III.20).

Les trois principaux pics caractéristiques (1-10), (110) et (200) de la cellulose I β [26] étaient visibles dans tous les motifs, bien que les intensités relatives des pics des composites soient différentes de celles du nanopapier. De plus, les motifs des composites ont montré un épaulement à environ $20,5^\circ$ qui peut être attribué aux réflexions (012) et (102) de la cellulose I β , confirmant une orientation aléatoire des cristallites [23].

La différence d'intensité relative des pics entre le nanopapier et les composites peut être attribuée à une orientation différente des plans cristallins, due au gonflement du réseau fibreux par l'imprégnation de résine. En revanche, les motifs relatifs aux deux composites peuvent se superposer ; le léger décalage est attribué aux différences d'alignement dues à la planéité non parfaite des échantillons.

On peut conclure que la structure cristalline de la cellulose n'est pas altérée ni par l'introduction de l'OSEA, ni par le processus de fabrication des composites.

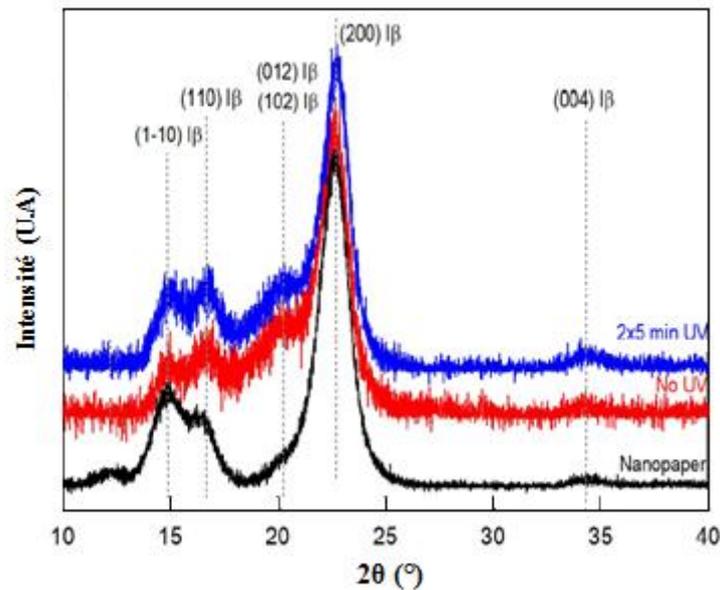


Figure III.20 : Diffractogrammes de rayons X des films NFC et des composites non polymérisés et polymérisés à 120 s

III.4. Conclusion

Les NFC ont été produites avec succès à partir des déchets des fibres libériennes en utilisant une approche mécanique facile avec une homogénéisation à grande vitesse entre 10 et 60 min. Les fibres de chanvre purifiées ont montré une teneur en cellulose plus élevée et une teneur plus faible en hémicellulose et en lignine associées à un indice de cristallinité plus élevé et à de meilleures propriétés thermiques par rapport à celles des fibres de cellulose brutes.

Avec l'introduction de l'homogénéisation mécanique, une légère réduction de la stabilité thermique de NFC a été constatée alors que des degrés similaires de cristallinité ont été observés pour tous les matériaux NFC.

Avec seulement 10 min de temps de traitement, des NFC avec des largeurs de 22,97 nm ont été observées, et des temps de traitement mécanique plus longs pourraient obtenir des NFC avec des largeurs plus petites. À une période de traitement de 40 minutes, la largeur moyenne de NFC était de 16,76 nm, ce qui était similaire aux nanofibres de cellulose désintégrées à l'aide d'autres approches de traitement telles que la microfluidisation, l'homogénéisation à haute pression, le broyage et le mélange à grande vitesse.

Ainsi, le chanvre est une bonne source de nanomatériaux de valeur : la nanocellulose obtenue à partir de celui-ci convient non seulement à la fabrication de nanopapier, mais également aux nanocomposites (OSEA/NFC).

Références

- [1] Amior, A., Satha, H., Laoutid, F., Toncheva, A., Dubois, P. Natural Cellulose from *Ziziphus jujuba* Fibers: Extraction and Characterization. *Materials*. 2023, 16, 385.
- [2] Tanpichai, S., Biswas, S.K., Witayakran, S., Yano, H. Water Hyacinth: A Sustainable Lignin-Poor Cellulose Source for the Production of Cellulose Nanofibers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7(23), 18884–18893.
- [3] Cappelletto, P., Brizzi, M., Mongardini, F., Barberi, B., Sannibale, M., Nenci, G., Poli, M., Corsi, G., Grassi, G., Pasini, P. Italy-grown hemp: Yield, composition and cannabinoid content. *Ind. Crop. Prod.* 2001, 13, 101–113.
- [4] Naduparambath, S., Purushothaman, E. Sago seed shell: Determination of the composition and isolation of microcrystalline cellulose (MCC). *Cellulose*. 2016, 23 (3):1803–12.
- [5] Xu, J., Krietemeyer, E.F., Boddu, V.M., Liu, S.X., Liu, W.C. Production and characterization of cellulose nanofibril (CNF) from agricultural waste corn stover. *Carbohydr. Polym.* 2018, 192, 202–207.
- [6] Zhao, G., Du, J., Chen, W., Pan, M., Chen, D. Preparation and thermostability of cellulose nanocrystals and nanofibrils from two sources of biomass: Rice straw and poplar wood. *Cellulose*. 2019, 26 (16):8625–43.
- [7] Fareez, I.M., Ibrahim, N.A., Wan Yaacob, W.M.H., Mamat Razali, N.A., Jasni, A.H., Abdul Aziz, F. Characteristics of cellulose extracted from Jospine pineapple leaf fibre after alkali treatment followed by extensive bleaching. *Cellulose*. 2018, 25(8), 4407–4421.
- [8] Pakutsah, K., Aht-Ong, D. Facile isolation of cellulose nanofibers from water hyacinth using water-based mechanical defibrillation: Insights into morphological, physical, and rheological properties. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 145:64–76.

- [9] Syafri, E., Kasim, A., Abral, H., Asben, A. Cellulose nanofibers isolation and characterization from ramie using a chemical-ultrasonic treatment. *J. Nat. Fibers*. 2019, 16 (8):1145–55.
- [10] Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zhang, M., Chen, P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*. 2011, 18(2), 433–442.
- [11] Berglund, L., Noël, M., Aitomäki, Y., Öman, T., Oksman, K. Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: Efficiency and nanofiber characteristics. *Ind. Crop. Prod.* 2016, 92, 84–92.
- [12] Costa, S., Rugiero, I., Larenas Uria, C., Pedrini, P., Tamburini, E. Lignin Degradation Efficiency of Chemical Pre-Treatments on Banana Rachis Destined to Bioethanol Production. *Biomolecules*. 2018, 8(4), 141.
- [13] Ouyang, S., Shi, J., Qiao, H., Zheng, Z., Ouyang, J., Lai, C. The key role of delignification in overcoming the inherent recalcitrance of Chinese fir for biorefining. *Bioresour. Technol.* 2021, 319, 124154.
- [14] Amior, A., Satha, H., Vitale, A., Bongiovanni, R., Dalle Vacche, S. Photocured Composite Films with Microfibrillated Cellulose: A Study of Water Vapor Permeability. *Coatings*. 2023, 13, 297.
- [15] Zhao, T., Chen, Z., Lin, X., Ren, Z., Li, B., Zhang, Y. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste. *Carbohydr. Polym.* 2018, 184, 164–170.
- [16] Tarchoun, A.F., Trache, D., Klapötke, T.M. Microcrystalline cellulose from *Posidonia oceanica* brown algae: Extraction and characterization. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 138:837–45.
- [17] Kargarzadeh, H., Mariano, M., Gopakumar, D., Ahmad, I., Thomas, S., Dufresne, A., Huang, J., Lin, N. Advances in cellulose nanomaterials. *Cellulose*. 2018, 25, 2151–2189.
- [18] Kale, R.D., Taye, M., Chaudhary, B. Extraction and characterization of cellulose single fiber from native Ethiopian Serte (*Dracaena steudneri* Egler) plant leaf. *J. Macromol. Sci. A*. 2019, 56(9):837–44.

- [19] Ilyas, R.A., Sapuan, S.M., Ibrahim, R., Abral, H., Ishak, M.R., Zainudin, E.S., Asrofi, M., Atikah, M.S.N., Huzaifah, M.R.M., Radzi, A.M. Sugar palm (*Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr) cellulosic fibre hierarchy: A comprehensive approach from macro to nano scale. *J. Mater. Res. Technol.* 2019, 8 (3):2753–66.
- [20] Gorade, V.G., Kotwal, A., Chaudhary, B.U. Kale, R.D. Surface modification of microcrystalline cellulose using rice bran oil: a bio-based approach to achieve water repellency. *J. Polym. Res.* 2019, 26(9).
- [21] Abdul Khalil, H.P.S., Lai, T.K., Tye, Y.Y., Paridah, M.T., Fazita, M.R.N., Azniwati, A.A., Dungani, R., Rizal, S. Preparation and Characterization of Microcrystalline Cellulose from Sacred Bali Bamboo as Reinforcing Filler in Seaweed-based Composite Film. *Fibers. Polym.* 2018, 19(2), 423–434.
- [22] Azeredo, H.M.C., Rosa, M.F., Mattoso, L.H.C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. *Ind. Crop. Prod.* 2017, 97, 664–671.
- [23] Beltramino, F., Blanca Roncero, M., Vidal, T., Valls, C. A novel enzymatic approach to nanocrystalline cellulose preparation. *Carbohydr. Polym.* 2018, 189, 39–47.
- [24] Kian, L.K., Jawaid, M., Ariffin, H., Karim, Z. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from roselle-derived microcrystalline cellulose. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018, 114, 54–63.
- [25] Kurihara, T., Isogai, A. Mechanism of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril film reinforcement with poly(acrylamide). *Cellulose.* 2015, 22:2607–17.
- [26] Kusmono, M., Waziz, W., Iman, M.N. A preliminary study of extraction and characterization of nanocrystalline cellulose (NCC) from ramie fiber. *J. Mater. Process. Charact.* 2019, 1:42–46.
- [27] Yu, W., Wang, C., Yi, Y., Zhou, W., Wang, H., Yang, Y., Tan, Z. Choline chloride-based deep eutectic solvent systems as a pretreatment for nanofibrillation of ramie fibers. *Cellulose.* 2019, 26 (5):3069–82.

- [28] Wang, L., Gardner, D.J., Bousfield, D.W. Cellulose nanofibrils- reinforced polypropylene composites for material extrusion: Rheological properties. *Polym. Eng. Sci.* 2017, 1–8.
- [29] Nascimento, P., Marim, R., Carvalho, G., Mali, S. Nanocellulose Produced from Rice Hulls and its Effect on the Properties of Biodegradable Starch Films. *Mater. Res.* 2016, 19(1), 167–174.
- [30] Prakash Menon, M., Selvakumar, R., Suresh kumar, P., Ramakrishna, S. Extraction and modification of cellulose nanofibers derived from biomass for environmental application. *RSC Adv.* 2017, 7(68), 42750–42773.
- [31] Yue, Y., Han, J., Han, G., Zhang, Q., French, A.D., Wu, Q. Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification process: Morphology, crystallinity and percentage estimation. *Carbohydr. Polym.* 2015, 133, 438–447.
- [32] Amiralian, N., Annamalai, P.K., Memmott, P., Martin, D.J. Isolation of cellulose nanofibrils from *Triodia pungens* via different mechanical methods. *Cellulose.* 2015, 22(4), 2483–2498.
- [33] Ciftci, D., Flores, R.A., Saldaña, M.D.A. Cellulose fiber isolation and characterization from sweet blue lupin hull and canola straw. *J. Environ. Polym. Degrad.* 2018, 26 (7):2773–81.
- [34] Rahimi Kord Sofla, M., Batchelor, W., Kosinkova, J., Pepper, R., Brown, R., Rainey, T. Cellulose nanofibres from bagasse using a high speed blender and acetylation as a pretreatment. *Cellulose.* 2019, 26 (8):4799–814.
- [35] Uetani, K., Yano, H. Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender. *Biomacromolecules.* 2011, 12 (2):348–53.
- [36] Chirayil, C.J., Joy, J., Mathew, L., Mozetic, M., Koetz, J., Thomas, S. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from *Helicteres isora* plant. *Ind. Crop. Prod.* 2014, 59, 27–34.

- [37] Khawas, P., Deka, S.C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. *Carbohydr. Polym.* 2016, 137:608–16.
- [38] Pelissari, F.M., Sobral, P.J.D.A., Menegalli, F.C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. *Cellulose*. 2013, 21(1), 417–432
- [39] Poletto, M. Thermal degradation and morphological aspects of four wood species used in lumber industry. *Rev. Arvore*. 2016, 40 (5):941–948.
- [40] Wu, M., Sun, Z., Zhao, X. Effects of Different Modification Methods on the Properties of Sisal Fibers. *J. Nat. Fibers*. 2020, 17 (7):1048–57.
- [41] Yildirim, N., Shaler, S.A study on thermal and nanomechanical performance of cellulose nanomaterials (CNs). *Materials*. 2017, 10 (7):1–12.
- [42] Tsalagkas, D., Zhai, L., Kafy, A., Kim, J.W., Kim, H.C., Kim, J. Production of Micro- and Nanofibrillated Cellulose through an Aqueous Counter Collision System Followed by Ultrasound: Effect of Mechanical Pretreatments. *J. Nat. Fibers*. 2020, 17 (8):1099–110.
- [43] Megashah, L.N., Ariffin, H., Zakaria, M.R., Hassan, M.A., Andou, Y., Padzil, F.N.M. Modification of cellulose degree of polymerization by superheated steam treatment for versatile properties of cellulose nanofibril film. *Cellulose*. 2020, 27 (13):7417–29.
- [44] Tanpichai, S., Witayakran, S., Boonmahitthisud, A. Study on structural and thermal properties of cellulose microfibrils isolated from pineapple leaves using steam explosion. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019, 7(1), 102836.
- [45] Mwaikambo, L.Y., Ansell, M.P. Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials. I. hemp fibres. *J. Mater. Sci.* 2006, 41, 2483–2496.
- [46] Tatyana, C., Polina, M., Vadim, S., Marina, A., Nadezda, I., Olga, S., Tatyana, G. Development of hemp fibers: The key components of hemp plastic composites. *Nat. Artif. Fiber Reinf. Compos. Renew. Sources*. 2017, 210145.

- [47] Thygesen, L.G. Quantification of dislocations in hemp fibers using acid hydrolysis and fiber segment length distributions. *J. Mater. Sci.* 2008, 43, 1311–1317.
- [48] Abraham, R., Wong, C., Puri, M. Enrichment of cellulosic waste hemp (*Cannabis sativa*) hurd into non-toxic microfibrils. *Materials*. 2016, 9, 562.
- [49] Khiari, R. Valorization of agricultural residues for cellulose nanofibrils production and their use in nanocomposite manufacturing. *Int. J. Polym. Sci.* 2017, 6361245.
- [50] Tanpichai, S., Witayakran, S. All-cellulose composites from pineapple leaf microfibrils: Structural, thermal, and mechanical properties. *Polym. Compos.* 2018, 39 (3):895–903.
- [51] Luzi, F., Fortunati, E., Puglia, D., Lavorgna, M., Santulli, C., Kenny, J.M., Torre, L. Optimized extraction of cellulose nanocrystals from Pristine and carded hemp fibres. *Ind. Crop. Prod.* 2014, 56, 175–18
- [52] Xu, Y., Salmi, J., Kloser, E., Perrin, F., Grosse, S., Denault, J., Lau, P.C.K. Feasibility of nanocrystalline cellulose production by endoglucanase treatment of natural bast fibers. *Ind. Crop. Prod.* 2013, 51, 381–384.
- [53] Wahib, S.A., Da'na, D.A., Al-Ghouti, M.A. Insight into the Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Date Pits. *Arab. J. Chem.* 2022, 15 (3), 103650.
- [54] Tan, X., Peng, Q., Yang, K., Yang, T., Saskova, J., Wiener, J., Venkataraman, M., Militky, J., Xiong, W., Xu, J. Preparation and Characterization of Corn Husk Nanocellulose Coating on Electrospun Polyamide 6. *Alexandria Eng. J.* 2022, 61 (6), 4529–4540.
- [55] Araya-Chavarría, K., Rojas, R., Ramírez-Amador, K., Sulbarán-Rangel, B., Rojas, O., Esquivel-Alfaro, M. Cellulose Nanofibers as Functional Biomaterial from Pineapple Stubbles via TEMPO Oxidation and Mechanical Process. *Waste. Biomass. Valor.* 2022, 13 (3), 1749–1758.

- [56] Qiu, J.F., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Wu, S.P., Karger-Kocsis, J. Rigid bio-foam plastics with intrinsic flame retardancy derived from soybean oil. *J. Mater. Chem. A*. 2013, 1, 2533–2542
- [57] Li, A., Li, K. Pressure-sensitive adhesives based on soybean fatty acids. *RSC Adv*. 2014, 4, 21521–21530.
- [58] Li, A., Li, K. Pressure-sensitive adhesives based on epoxidized soybean oil and dicarboxylic acids. *ACS Sustain. Chem. Eng*. 2014, 2, 2090–2096.
- [59] Molina-Gutiérrez, S., Dalle Vacche, S., Vitale, A., Ladmiral, V., Caillol, S., Bongiovanni, R., Lacroix-Desmazes, P. Photoinduced Polymerization of Eugenol-Derived Methacrylates. *Molecules*. 2020, 25, 3444.

Chapitre IV

Propriétés barrières des films composites NFC/OSEA

IV.1. Introduction

Pour assurer une fonction d'emballage, un matériau doit présenter des propriétés mécaniques, optiques et barrières (aux gaz, essentiellement l'eau et l'oxygène) adaptées. Si les propriétés mécaniques de la nanocellulose sont étudiées depuis de nombreuses années, ce n'est que très récemment que ses propriétés barrières ont suscité l'intérêt [1]. C'est donc sur cette dernière propriété, cruciale dans le domaine de l'emballage des produits alimentaires, que l'accent va être mis dans ce chapitre.

IV.2. Etudes des propriétés barrières des films 100 % NFC

IV.2.1. Mouillabilité

La mouillabilité est la capacité du liquide à se maintenir à la surface du substrat [2]. La mouillabilité des échantillons de nanopapier NFC est présentée dans la figure IV.1.

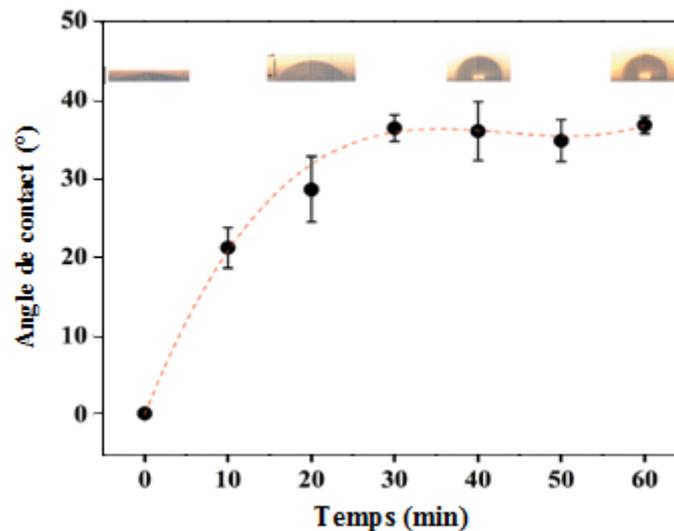


Figure IV.1 : Angle de contact à l'eau des papiers NFC en fonction du temps de traitement mécanique.

La mouillabilité du papier des fibres traitées chimiquement (0 min traitement mécanique) n'a pas pu être détectée en raison des grands pores entre les fibres où une gouttelette d'eau a facilement traversé. Le papier NFC traité pendant 10 min a montré un angle de contact de 21,2°. L'augmentation de l'angle de contact a été considérablement observée lorsque le temps de désagrégation mécanique était plus long. Cela serait dû à la taille des pores inférieure générée par les fibrilles de plus petite taille à l'intérieur du papier. Un angle de contact de 36,0° a été mesuré à partir du papier NFC traité pendant 40 min.

Avec plus de 40 min de temps de traitement, des changements dans l'angle de contact n'ont pas pu être observés. La faible mouillabilité du papier fabriqué à partir de NFC préparé dans ce travail par rapport à d'autres pourrait être due à des variations de porosité, de taille de pores et d'énergie libre de surface des matériaux [3-5]. La porosité du papier NFC (ε) et la taille moyenne des pores (d) ont été estimées à l'aide des équations suivantes [6] :

$$\varepsilon(\%) = \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_c}\right) * 100 \quad \text{Eq (1)}$$

$$d = \left(\frac{2\omega}{\log\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}\right) \quad \text{Eq (2)}$$

Où ρ_f et ρ_c correspondent à la densité du papier NFC et de la cellulose qui est d'environ $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ [6], et ω sont les fibrilles NFC moyennes.

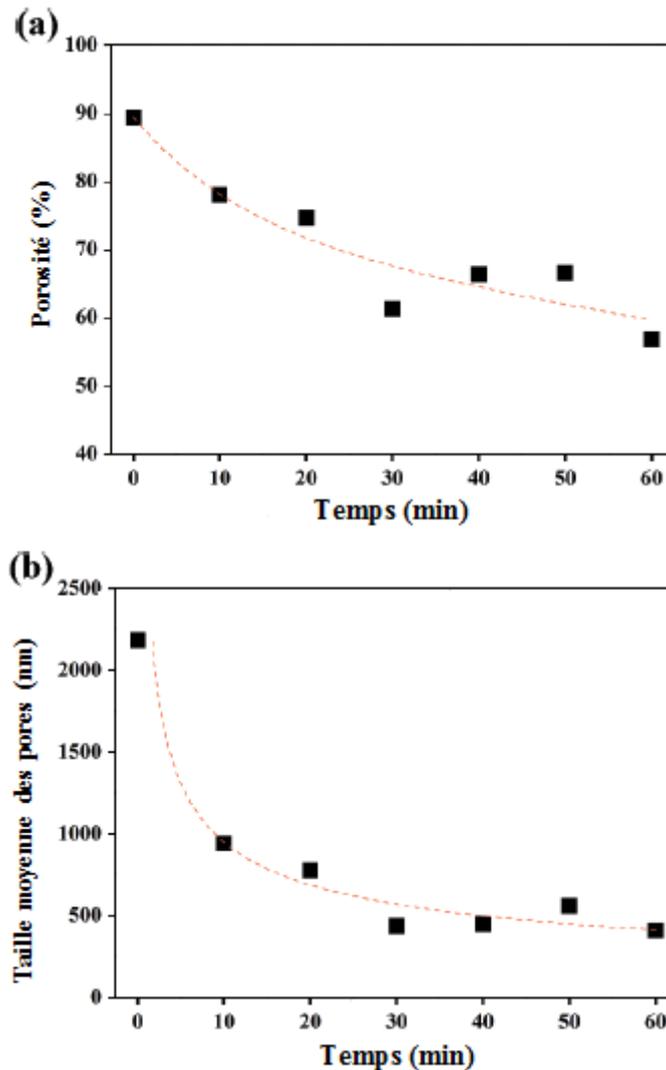


Figure IV.2 : (a) Porosité et (b) taille moyenne des pores dans le papier NFC traité avec différents temps de traitement mécanique.

La figure IV.2 présente la porosité et la taille moyenne des pores dans les papiers NFC en fonction des temps de traitement d'homogénéisation à grande vitesse. Notamment, le temps de traitement mécanique étant plus long, la porosité du papier NFC s'est avérée plus faible. Le papier NFC traité pendant 60 minutes avait une valeur de porosité de 66,3 %, ce qui était significativement inférieur à la porosité du papier des fibres non traitées mécaniquement (0 min) (89,3 %). La réduction de la porosité pourrait impliquer un réseau dense formé dans le papier, ce qui conduit à une mouillabilité et des propriétés mécaniques plus élevées.

Pour un réseau de fibrilles avec moins de porosité (réseau dense), il était plus difficile pour une goutte d'eau de traverser le réseau, montrant une valeur plus élevée de l'angle de contact. De plus, les pores d'un réseau bidimensionnel sont formés par des croisements aléatoires de segments de fibres.

Il a été rapporté que la taille moyenne des pores est influencée par la largeur des fibres, la densité des fibres, la porosité du réseau et la densité surfacique (masse par unité de surface du réseau) [7]. L'augmentation de la taille moyenne des pores a été trouvée avec l'augmentation de la porosité du papier, de la largeur des fibres ou de la densité des fibres ou la réduction de la densité surfacique.

Dans ce travail, la densité des fibres et la densité surfacique de tous les papiers NFC étaient similaires. Par conséquent, la largeur des NFC et la porosité du papier pourraient jouer un rôle essentiel pour dominer la taille moyenne des pores dans le papier NFC. La taille moyenne des pores de plus de 2 μm a été estimée pour le papier avec des fibres traitées chimiquement (temps de traitement mécanique 0 min), et le papier avec la taille moyenne des pores d'environ 0,94 μm a été formé à partir de NFC traitées pendant 10 min. La taille moyenne des pores a continué à une valeur inférieure lorsque la NFC avec des largeurs plus petites a été utilisé pour former du papier. Le papier NFC traité pendant 60 min présentait la taille moyenne estimée des pores de 0,4 μm . Le réseau des fibrilles de cellulose avec des diamètres moyens de 366 nm a été estimé avoir un diamètre moyen de pores d'environ 1,9 μm [6].

Cependant, il convient de noter qu'au bout d'un certain temps, on a observé la disparition d'une goutte d'eau déposée sur la surface du papier. Cela pourrait être dû à la pénétration d'eau dans le réseau associée à l'absorption d'eau par les fibrilles de cellulose.

Megashah a résumé que la plus grande propriété hydrofuge est induite par la formation de moins de cavité entre les nanofibres dans le papier [2]. Cela a été bien en accord avec les conclusions de Spence [8]. La plus grande surface spécifique des fibres de cellulose pourrait être préparée en utilisant un traitement de raffinage mécanique, indiquant la formation de petites nanofibrilles. Une augmentation de la surface spécifique de la pâte de feuillus écrue prétraitée de $40 \text{ m}^2.\text{g}$ à $76\text{-}110 \text{ m}^2.\text{g}$ pour les fibres avec l'introduction du traitement de raffinage mécanique a été constatée. Une augmentation similaire de la surface a été signalée pour les NFC passant par un nombre plus élevé de cycles de défibrillation [9]. Les NFC traités pendant cinq cycles de défibrillation ont donné une surface de $6,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ tandis que les nanofibres traitées pendant 30 cycles avaient une surface de $22,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Avec une surface plus élevée, les NFC pourraient absorber plus d'eau.

IV.2.2. Propriétés de traction

L'interaction entre les microfibrilles par liaison hydrogène joue un rôle clé pour dominer les propriétés mécaniques du papier [6]. La résistance à la traction du papier NFC par rapport aux temps de traitement mécanique est illustrée dans la figure IV.3.

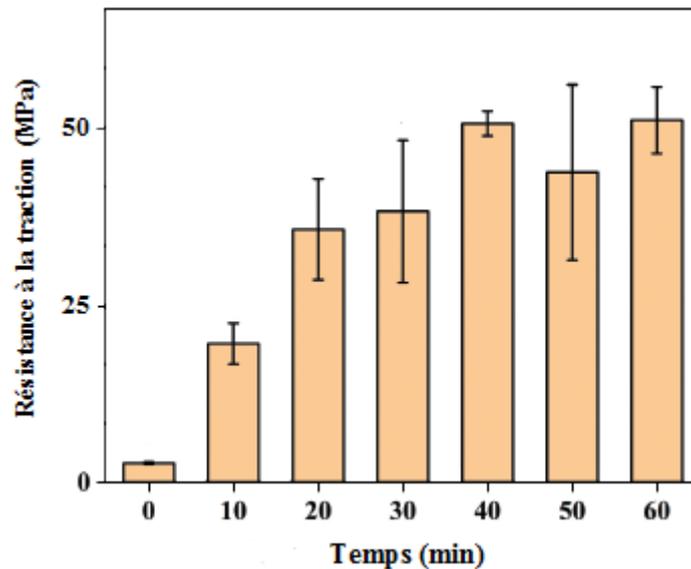


Figure IV.3 : Résistance à la traction du papier NFC préparé avec différents temps de traitement mécanique.

Le papier NFC non traité mécaniquement (0 min) a montré une résistance à la traction de 2,8 MPa tandis que la résistance à la traction du papier NFC traité à 10 min a augmenté à 20 MPa.

Une augmentation de la résistance à la traction pourrait être due à une plus grande quantité de liaisons hydrogène formées entre les fibrilles NFC associées à une porosité moindre. Avec l'augmentation des temps de traitement mécanique, des valeurs plus grandes de résistance à la traction du papier NFC pourraient être obtenues. A 40 min, la résistance à la traction du papier NFC était de 50 MPa tandis qu'avec plus de 40 min, aucun changement dans les résistances à la traction du papier NFC n'a été observé. Cela peut être dû à des largeurs similaires de NFC traitées pendant plus de 40 min.

La résistance à la traction du papier NFC préparé dans ce travail était supérieure à celle du papier préparé à partir de fibres de lyocell (6,8 MPa) car les largeurs des NFC préparées à partir de fibres de lyocell étaient comprises entre 100 et 500 nm, ce qui était supérieur à celles des NFC préparées dans ce travail [6]. De plus, il a été rapporté que l'ajout de NFC améliore les propriétés mécaniques du papier en raison d'un degré de liaison plus élevé qui permet un transfert efficace de la charge entre les fibres du papier [10-15].

IV.3. Etudes des propriétés barrières des films composites NFC/OSEA

IV.3.1. Propriétés mécaniques

Le tableau IV.1 montre les propriétés mécaniques moyennes du film NFC pur, de la résine acrylate époxydé de l'huile de soja nette et du composite NFC/OSEA.

Les courbes de contrainte-déformation représentatives pour les essais de traction sont présentées dans la figure IV.4.

Tableau IV.1: Propriétés mécaniques du film NFC pur, de la résine acrylate époxydé d'huile de soja pure et des composites NFC/OSEA

Echantillon	Résistance à la traction (MPa)	Module de traction (GPa)	Contrainte de traction (%)
Film NFC	52	5.7±0.85	5.0±0.47
Film OSEA	19.5	0.8±0.41	2.92±0.33
Composite NFC/OSEA	26.5	1.7±0.28	4.81±1.04

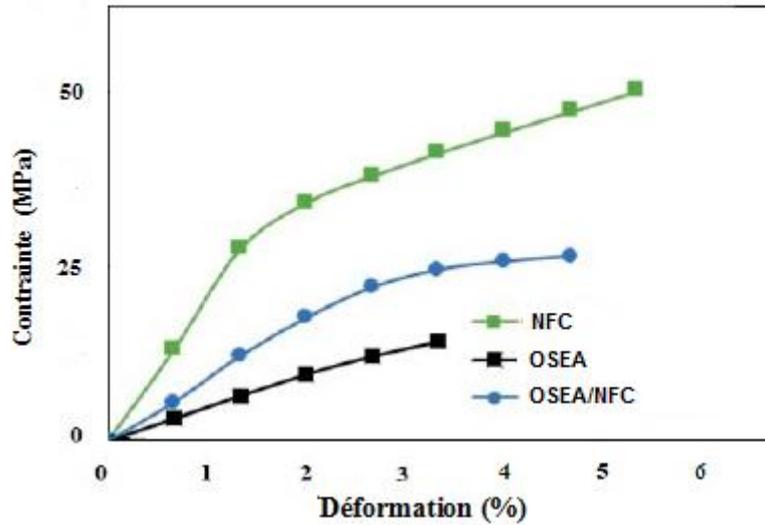


Figure IV.4: Courbes contrainte-déformation du film NFC pur, de la résine acrylate époxydée d'huile de soja pure et du composite NFC/OSEA

Le fort renforcement de NFC sur la matrice de polymère époxy acrylate est tout à fait évident. Le module de l'acrylate époxydée est passé d'une valeur moyenne de 0,8 à 1,7 MPa, la résistance à la traction est passée de 19,5 à 26,5 MPa et la déformation est passée de 2,92 % à 4,81 %.

Les molécules de cellulose présentent une polarité élevée et, par conséquent, nécessitent une fonctionnalisation chimique de NFC pour avoir un effet de renforcement significatif sur la matrice époxy acrylate [16]. Une bonne interaction entre NFC et l'époxy acrylate peut créer une région d'interphase efficace autour des fibrilles. La contrainte dans la région d'interphase sera plus élevée que l'époxy acrylate pur et pourrait contribuer à une fraction volumique plus élevée de fibrilles, contribuant ainsi aux propriétés mécaniques élevées [17].

Les résultats impliquent que la NFC utilisée dans cette étude a montré une bonne compatibilité avec la matrice époxy acrylate, résultant en des propriétés mécaniques élevées. Les propriétés de traction des composites obtenues dans cette étude étaient comparables, voire meilleures, à certains des composites époxy acrylate/NFC à base de pétrole de la littérature [18-20]. Le renforcement obtenu par l'ajout de NFC était encore meilleur que certains des composites époxy acrylates renforcés de fibres de verre [21-22].

IV.3.2. Propriétés optiques

La figure IV.5 montre les mesures de transmission de la lumière par rapport à la longueur d'onde pour les films NFC purs, l'acrylate époxydé d'huile de soja et les composites NFC/OSEA.

À une longueur d'onde de 600 à 800 nm, les échantillons composites ont transmis 86 à 88 % de la lumière. L'ajout des nanofibres de cellulose uniformes de taille nanométrique dans le composite n'a pas affecté la transmission de la lumière, par rapport au film acrylate époxydé pur. La transmission élevée de la lumière confirme la dispersion uniforme des nanofibres dans la matrice époxy acrylate [25].

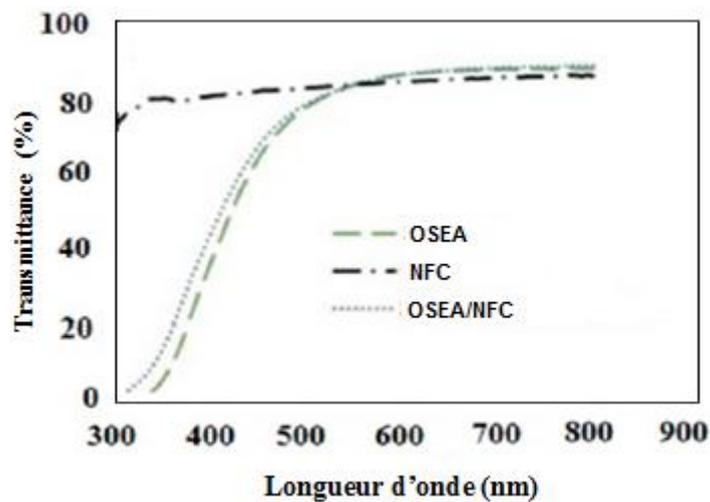


Figure IV.5 : Mesures de transmission de la lumière en fonction de la longueur d'onde pour le film NFC pur, la résine époxy acrylate d'huile de soja pure et le composite NFC/OSEA

IV.3.3. Transmission de vapeur d'eau (TVE)

La figure IV.6 montre la transmission de la vapeur d'eau du film NFC pur, de l'époxy acrylate d'huile de soja pur et du composite NFC/OSEA.

La perméabilité à la vapeur d'eau a été réduite de plus de 60 % avec l'ajout de NFC à l'époxy acrylate. Les valeurs numériques de TVE sont données dans le tableau IV.2.

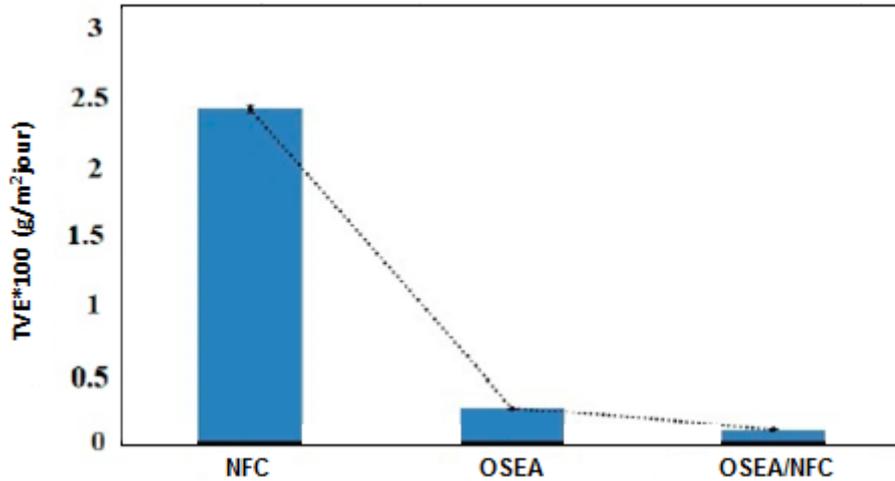


Figure IV.6 : Transmission de vapeur d'eau du film NFC pur, la résine époxy acrylate d'huile de soja pure et du composite NFC/OSEA

La perméabilité à la vapeur d'eau à travers le film polymère dépend de la dissolution des molécules d'eau et de sa vitesse de diffusion dans le film [26, 27]. La diffusion des molécules dans le film époxy acrylate de l'huile de soja se fait principalement par l'interaction entre les molécules d'eau et la matrice époxy acrylate. Les molécules d'eau peuvent former une liaison hydrogène avec les groupes hydroxyle de la résine [28]. La présence de groupes hydroxyle dans l'époxy acrylate durci était évidente à partir des résultats FTIR.

L'efficacité de la barrière à la vapeur d'eau du film NFC pur est faible principalement en raison de la forte hydrophilie des molécules de cellulose. Cependant, l'ajout de NFC hautement cristallines et à rapport d'aspect élevé peut augmenter la tortuosité des molécules qui pénètrent dans la matrice époxy acrylate [26].

Différentes études ont montré que l'efficacité de la barrière à la vapeur d'eau de l'époxy acrylate peut être améliorée en utilisant des nanoparticules inorganiques [29, 30]. Les molécules d'eau peuvent également diffuser à travers de minuscules nano ou micro vides à l'intérieur du film. Par conséquent, l'efficacité élevée de la barrière à la vapeur d'eau des composites indique également l'adhérence efficace ou la formation d'interphase entre l'époxy acrylate et les NFC. Les valeurs TVE que nous avons obtenues pour les composites peuvent être comparées à certains des films fabriqués à partir de polymères commerciaux à base de pétrole [26, 31].

Tableau IV.2: Transmission de vapeur d'eau du film NFC pur, de l'époxy acrylate d'huile de soja et du composite NFC/OSEA

Type d'échantillon	TVE (g/m ² jour)	Épaisseur (µm)
Film NFC	536.73±1.10	55±1
Film OSEA	4.48±0.41	600±6.21
Composite NFC/OSEA	2.99±0.06	105±2

IV.4. Conclusion

Dans ce travail des nanopapiers NFC ont été formés : les feuilles étaient transparentes et présentaient une couleur blanchâtre. Ils avaient des propriétés mécaniques et de perméabilité en ligne avec des matériaux cellulosiques similaires obtenus à partir de la biomasse, tels que des fibres provenant de sources de bois.

Les résultats ont montré que la résistance à la traction du papier NFC augmentait de manière significative lorsque les fibres étaient traitées mécaniquement pendant des durées plus longues. Une résistance à la traction de 50 MPa a été observée lorsque les fibres ont été traitées pendant 40 min tandis que le papier NFC traité pendant 10 min avait une résistance à la traction de 20 MPa. Une tendance similaire a été trouvée dans les résultats de mouillabilité. Les valeurs d'angle de contact de 21,2° et 36° ont été observées pour le papier NFC avec des temps de traitement de 10 et 40 min, respectivement. Ces propriétés accrues étaient dues à des tailles de pores plus petites entre les nanofibres qui formaient de grandes quantités de liaisons hydrogène et moins de porosité dans le papier NFC.

Un fort renforcement des NFC sur la matrice acrylate époxydé d'huile de soja était assez évident à partir des résultats obtenus. Le module de traction moyen est passé de 0,8 à 1,7 MPa, la résistance à la traction est passée de 19,5 à 26,5MPa et la déformation est passée de 2,92 % à 4,81 %. L'ajout de nanofibres de cellulose a également diminué la perméabilité à la vapeur d'eau de l'acrylate époxydé d'huile de soja pur, augmentant l'efficacité de la barrière à la vapeur d'eau des composites résultants de plus de cinquante pour cent. Tous ces résultats indiquent une interaction efficace entre les NFC et l'acrylate époxydé utilisé dans cette étude.

Avec des propriétés barrières améliorées, la résine acrylate époxydé biosourcée commerciale renforcée avec des NFC obtenue dans notre étude a un grand potentiel pour diverses applications structurelles. L'utilisation d'acrylate époxydé biosourcé et l'ajout de NFC mettent également en évidence leur adéquation environnementale. La faible perméabilité à la vapeur d'eau obtenue par l'ajout de NFC dans l'acrylate époxydé sont des attributs favorables et peuvent être extrêmement souhaitables pour d'autres applications telles que les revêtements, les adhésifs et l'emballage.

Références

- [1] Li, J., Zhang, F., Zhong, Y., Zhao, Y., Gao, P., Tian, F., Zhang, X., Zhou, R., Cullen, P.J. Emerging Food Packaging Applications of Cellulose Nanocomposites: A Review. *Polymers*. 2022, 14, 4025.
- [2] Megashah, L.N., Ariffin, H., Zakaria, M.R., Hassan, M.A., Andou, Y., Padzil, F.N.M. Modification of cellulose degree of polymerization by superheated steam treatment for versatile properties of cellulose nanofibril film. *Cellulose*. 2020, 27 (13):7417–7429.
- [3] Bian, H., Gao, Y., Wang, R., Liu, Z., Wu, W., Dai, H. Contribution of lignin to the surface structure and physical performance of cellulose nanofibrils film. *Cellulose*. 2018, 25(2), 1309–1318.
- [4] Jiang, Y., Liu, X., Yang, Q., Song, X., Qin, C., Wang, S., Li, K. Effects of residual lignin on composition, structure and properties of mechanically defibrillated cellulose fibrils and films. *Cellulose*. 2019, 26 (3):1–17.
- [5] Tanpichai, S., Biswas, S.K., Witayakran, S., Yano, H. Water Hyacinth: A Sustainable Lignin-Poor Cellulose Source for the Production of Cellulose Nanofibers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7(23), 18884–18893.
- [6] Tanpichai, S., Sampson, W.W., Eichhorn, S.J. Stress-transfer in microfibrillated cellulose reinforced poly(lactic acid) composites using Raman spectroscopy. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2012, 43(7), 1145–1152.
- [7] Eichhorn, S.J., Sampson, W.W. Statistical geometry of pores and statistics of porous nanofibrous assemblies. *J R Soc Interface*. 2005, 2(4), 309–318.
- [8] Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y., Pawlak, J.J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose*. 2011, 18(4), 1097–1111.
- [9] Pakutsah, K., Aht-Ong, D. Facile isolation of cellulose nanofibers from water hyacinth using water-based mechanical defibrillation: Insights into

- morphological, physical, and rheological properties. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 145, 64–76.
- [10] Ehman, N.V., Felissia, F.E., Tarrés, Q., Vallejos, M.E., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., Area, M.C. Effect of nanofiber addition on the physical–mechanical properties of chemimechanical pulp handsheets for packaging. *Cellulose.* 2020.
- [11] Kumar, V., Pathak, P., Bhardwaj, N.K. Facile chemo-refining approach for production of micro-nanofibrillated cellulose from bleached mixed hardwood pulp to improve paper quality. *Carbohydr. Polym.* 2020, 238, 116186.
- [13] Tanpichai, S., Biswas, S.K., Witayakran, S., Yano, H. Optically transparent tough nanocomposites with a hierarchical structure of cellulose nanofiber networks prepared by Pickering emulsion method. *Compos. Part A Appl. Sci.* 2020, 132:105811.
- [14] Tanpichai, S., Witayakran, S., Srimarut, Y., Woraprayote, W., Malila, Y. Porosity, density and mechanical properties of the paper of steam exploded bamboo microfibers controlled by nanofibrillated cellulose. *J. Mater. Res. Technol.* 2019, 8 (4):3612–22.
- [15] Tanpichai, S., Witayakran, S., Wootthikanokkhan, J., Srimarut, Y., Woraprayote, W., Malila, Y. Mechanical and antibacterial properties of the chitosan coated cellulose paper for packaging applications: Effects of molecular weight types and concentrations of chitosan. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 155:1510–19.
- [16] Lu, J., Askeland, P., Drzal, L.T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer.* 2008, 49, 1285–1296.
- [17] Nair, S.S., Wang, S., Hurley, D.C. Nanoscale characterization of natural fibers and their composites using contact-resonance force microscopy. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2010, 41, 624–631.
- [18] Ansari, F., Galland, S., Johansson, M., Plummer, C.J.G., Berglund, L.A. Cellulose nanofiber network for moisture stable, strong and ductile

- biocomposites and increased epoxy curing rate. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2014, 63, 35–44.
- [19] Lee, K.Y., Tammelin, T., Schulfte, K., Kiiskinen, H., Samela, J., Bismarck, A. High performance cellulose nanocomposites: Comparing the reinforcing ability of bacterial cellulose and nanofibrillated cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012, 4, 4078–4086.
- [20] Bruce, D.M., Hobson, R.N., Farrent, J.W., Hepworth, D.G. High-performance composites from low-cost plant primary cell walls. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2005, 36, 1486–1493.
- [21] Asadi, A., Miller, M., Moon, R.J., Kalaitzidou, K. Improving the Interfacial and Mechanical Properties of Short Glass fiber/Epoxy Composites by Coating the Glass Fibers with Cellulose Nanocrystals. *Express Polym. Lett.* 2016, 10, 587–597.
- [22] Miwa, M., Ohsawa, T., Tahara, K. Effects of Fiber Length on the Tensile Strength of Epoxy-Glass Fiber and Polyester-Glass Fiber Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 1980, 25, 795–807.
- [23] Dalle Vacche, S., Vitale, A., Bongiovanni, R. Photocuring of Epoxidized Cardanol for Biobased Composites with Microfibrillated Cellulose. *Molecules.* 2019, 24, 3858.
- [24] Nair, S.S., Chen, H., Peng, Y., Huang, Y., Yan, N. Polylactic Acid Biocomposites Reinforced with Nanocellulose Fibrils with High Lignin Content for Improved Mechanical, Thermal, and Barrier Properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, 10058–10068.
- [25] Abe, K., Iwamoto, S., Yano, H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules.* 2007, 8, 3276–3278.
- [26] Nair, S.S., Zhu, J., Deng, Y., Ragauskas, A.J. High performance green barriers based on nanocellulose. *Sustain. Chem. Process.* 2014, 2, 1–7.
- [27] Yasuda, H., Stannett, V. Permeation, solution, and diffusion of water in some high polymers. *J. Polym. Sci.* 1962, 57, 907.

- [28] Soles, C.L., Yee, A.F. Discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2000, 38, 792–802.
- [29] Guadagno, L., Vertuccio, L., Sorrentino, A., Raimondo, M., Naddeo, C., Vittoria, V., Iannuzzo, G., Calvi, E., Russo, S. Mechanical and barrier properties of epoxy resin filled with multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2009, 47, 2419–2430.
- [30] Sangermano, M., Periolatto, M., Signore, V., Russo Spena, P. Improvement of the water-vapor barrier properties of an uv-cured epoxy coating containing graphite oxide nanoplatelets. *Prog. Org. Coat.* 2017, 103, 152–155.
- [31] Steven, M. D., Hotchkiss, J.H. Comparison of flat film to total package water vapour transmission rates for several commercial food wraps. *Packag. Technol. Sci.* 2002, 15, 17–27.

Chapitre V

*Etude comparative entre deux
biocomposites : PEGDA/NFC-
OSEA/NFC*

V.1. Introduction

Les interactions inter-faciales sont connues pour jouer un rôle important dans les composites polymères ; même lorsque les morphologies et les états de dispersion des composites sont similaires, différentes interactions inter-faciales influencent fortement les propriétés physiques et fonctionnelles [1].

Dans ce chapitre, pour comprendre l'effet de la polarité et de la tension superficielle de la matrice sur les propriétés des composites, une étude comparative entre deux bio-composites à base de deux matrices acryliques de natures différentes à savoir ; le diacrylate de poly(éthylène glycol) et l'acrylate époxydé de l'huile de soja a été établie. La première résine a été sélectionnée comme matrice hydrophile et la deuxième comme matrice hydrophobe. De plus, la fraction pondérale de NFC variait également. La conversion et la vitesse de la réaction de durcissement, l'effet de la nature de la matrice et des conditions du procédé de préparation, ainsi que les propriétés physiques et la perméabilité à la vapeur d'eau ont été étudiés et discutés à la lumière de la morphologie et de la composition des composites obtenus.

V.2. Caractéristiques des films composites

Comme a été décrit dans le chapitre II, des préformes humides de NFC ont été préparées sur un filtre et transférées dans un bain d'acétone pour échanger de l'eau avec de l'acétone. Ensuite, elles ont été imprégnées des résines photodurcissables diluées avec de l'acétone. Après évaporation du solvant, les composites résultants ont été durcis sous lumière UV et des films autoportants flexibles ont été obtenus.

Les codes de dénomination utilisés tout au long de la discussion pour identifier les composites, la concentration des monomères dans la solution d'acétone utilisée pour imprégner les préformes, les compositions résultantes (exprimées en % en poids final de NFC sec dans le composite) et les épaisseurs des composites sont résumés dans le tableau V.1.

**Chapitre V : Etude comparative entre deux biocomposites: PEGDA/NFC-
OSEA/NFC**

Tableau V.1 : Descriptions des échantillons ; type et concentration du monomère, concentration finale de NFC et épaisseur du film.

Code	Monomère	Solution		
		d'impregnation (% en poids du monomère)	NFC (% en poids)	Épaisseur (μm)
PEGDA-NFC-F	PEGDA	15	44 \pm 1	91 \pm 3
PEGDA-NFC-E	PEGDA	7	70 \pm 1	70 \pm 4
OSEA- NFC-F	OSEA	15	44 \pm 4	105 \pm 2
OSEA- NFC-E	OSEA	7	66 \pm 5	85 \pm 3

Selon la solution d'impregnation, soit 15 % en poids ou 7 % en poids de résine dans l'acétone, les composites obtenus ont des teneurs en charge différentes et sont étiquetés avec la lettre finale F et E, respectivement, pour indiquer la fraction pondérale de cellulose faible et élevée.

Comme attendu, il n'y avait pas de différence significative entre les compositions obtenues en faisant varier le monomère lorsqu'une même concentration était utilisée pour l'impregnation des préformes. Avec les deux monomères, lorsque la concentration de la solution d'impregnation était réduite (échantillons E), la fraction pondérale finale de NFC dans les composites était plus élevée, comme on pouvait s'y attendre. Dans le même temps, l'épaisseur des films a diminué. Les compositions des composites à base d'OSEA obtenues pour chaque concentration donnée de la solution d'impregnation ont montré une variabilité un peu plus élevée que pour les composites à base de PEGDA.

Les images des films composites durcis sont présentées dans la figure V.1. Les deux composites, PEGDA et OSEA, avec le % en poids de NFC inférieur étaient relativement transparents, bien que légèrement flous en raison des effets diffusifs de la texture formée par la NFC à la surface. Ceux avec le % en poids de NFC le plus élevé étaient plutôt opaques. Cela a été considéré comme étant le résultat d'une porosité plus élevée pour les composites imprégnés en utilisant les solutions de monomères les moins concentrées.

Une explication possible est que lorsque le solvant s'évapore rapidement, la structure tridimensionnelle formée par les nanofibres dans la préforme n'a pas le temps de s'adapter et de remplir les vides restants ; ainsi, une plus grande quantité de solvant évaporé conduit à une porosité plus élevée.

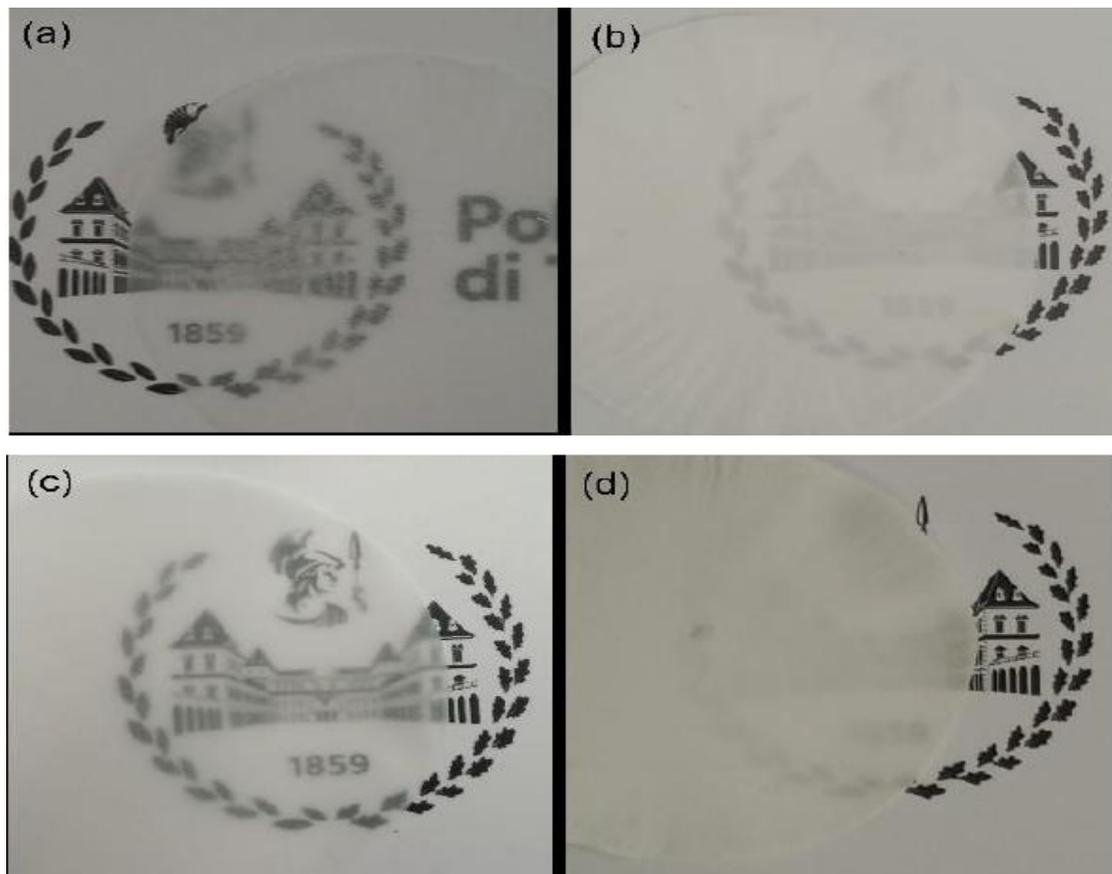


Figure V.1 : Photos des composites : (a) PEGDA-NFC-F, (b) PEGDA-NFC-E, (c) OSEA-NFC-F et (d) OSEA-NFC-E.

V.2.1. Étude Morphologique

Les images MEB des surfaces des composites (Figure V.2) montrent la structure du réseau de nanofibres et le polymère d'imprégnation. De toute évidence, les composites imprégnés des solutions les moins concentrées, qui ont une teneur plus élevée en NFC, présentent une structure avec de gros pores en surface. En revanche, les composites imprégnés des solutions de résine plus concentrées présentent des structures plus compactes. Il apparaît également que les nanofibres forment un réseau plus serré dans le composite PEGDA-NFC-F que dans le composite OSEA-NFC-F.

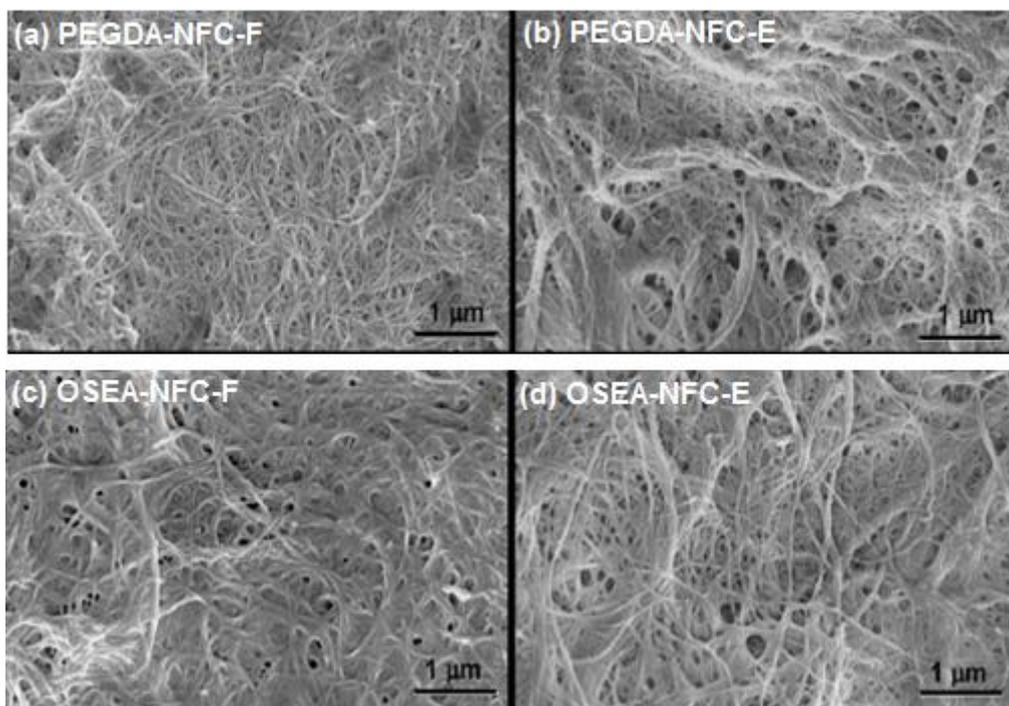


Figure V.2 : Images MEB de (a) PEGDA-NFC-F, (b) PEGDA-NFC-E, (c) OSEA-NFC-F et (d) OSEA-NFC-E

V.2.2. Analyse structurale

Les spectres FTIR des composites avant et après des intervalles d'irradiation donnés (de 5 à 15 s chacun) sont illustrés dans la figure V.3. Le temps d'irradiation total était de 60 s par côté pour les composites à base de PEGDA et de 120 s par côté pour les composites à base d'OSEA.

Une large bande d'étirement est apparue dans la région $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'étirement O–H, en raison des groupes hydroxyle présents dans les structures chimiques de la cellulose, de PEGDA et d'OSEA. Des vibrations caractéristiques des chaînes alkyles ont été trouvées dans la région $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, où deux pics intenses à 2924 et 2854 cm^{-1} correspondent à un étirement C–H asymétrique et symétrique du méthylène, les épaules à 2954 et 2870 cm^{-1} étant attribuées au méthyle, étirement C–H symétrique et asymétrique [2, 3].

Les groupements acrylates des monomères PEGDA et OSEA ont été identifiés dans les composites par les traits caractéristiques suivants : un double pic à 1636 et 1618 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'étirement C=C, un pic à 809 cm^{-1} caractéristique de la vibration de torsion C=CH₂, tandis que, la vibration d'étirement de la liaison C=O apparaissant comme un pic centré à 1722 cm^{-1} .

Chapitre V : Etude comparative entre deux biocomposites: PEGDA/NFC-OSEA/NFC

Un pic faible et large centré à 1639 cm^{-1} , chevauchant les vibrations d'étirement C=C, a été attribué à l'eau liée aux fibrilles de cellulose. Dans la région des empreintes digitales, des bandes intenses comprises entre 1150 et 1030 cm^{-1} ont été attribuées à l'étirement C-O de la vibration squelettique de l'anneau pyranose, et le pic à 896 cm^{-1} à la vibration de la liaison β -glycosidique dans les fibrilles de cellulose [4-8].

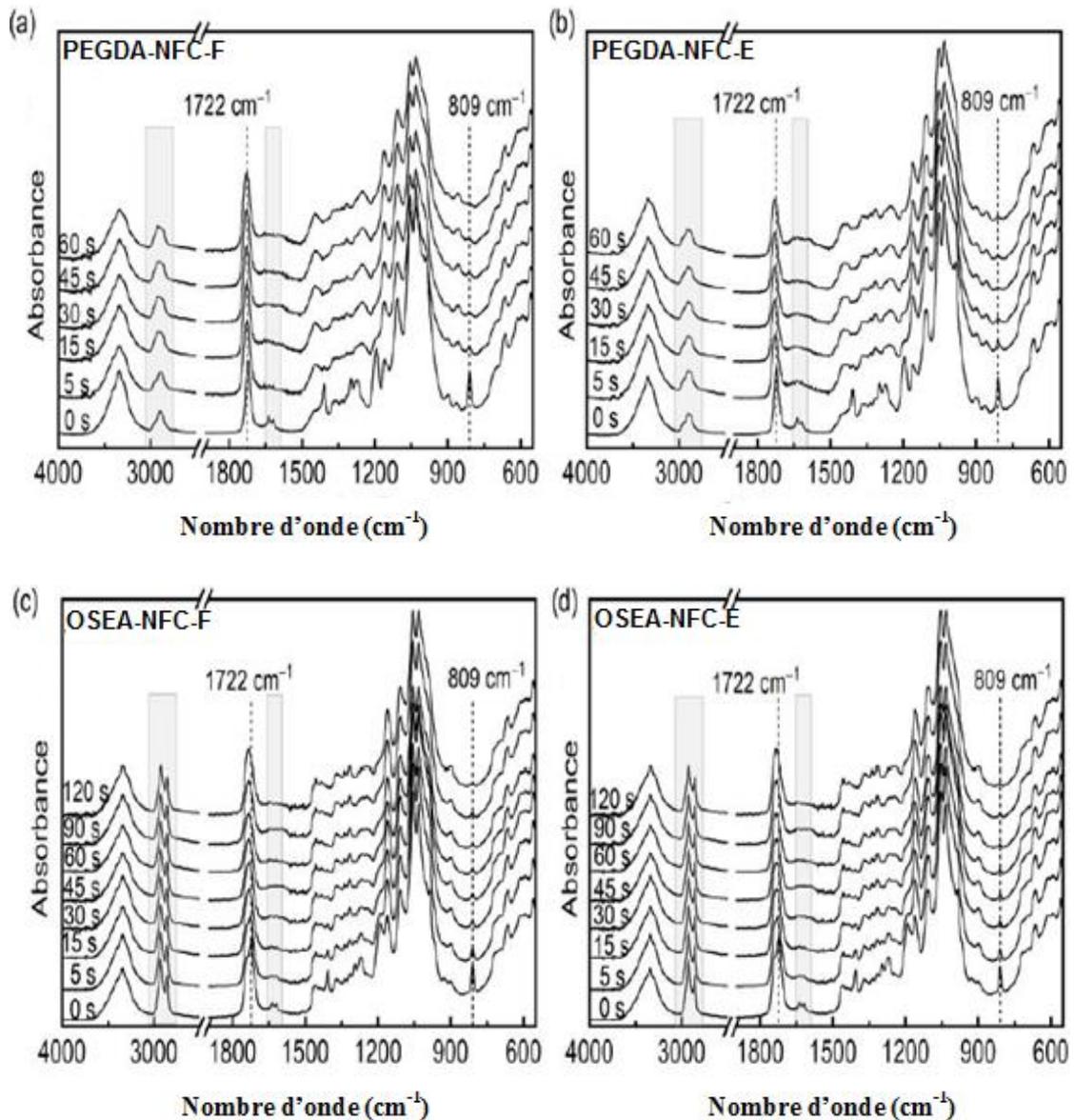


Figure V.3 : Spectres FTIR des composites avant et après des temps d'irradiation donnés : (a) PEGDA-NFC-F, (b) PEGDA-NFC-E, (c) OSEA-NFC-F et (d) OSEA-NFC-E.

Avec l'augmentation des temps d'irradiation, les intensités des pics à 1636, 1618 et 809 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de la liaison C=C, ont diminué, à mesure que le durcissement photoinduit passait par le clivage des doubles liaisons. Les pics correspondant à la liaison C = O dans le groupe acrylate se sont élargis et se sont déplacés vers des nombres d'onde plus élevés.

Pour chaque type de composite, la conversion α des doubles liaisons acryliques à différents temps d'irradiation a été calculée à l'aide de l'équation (5-chapitre II) et est tracée en fonction du temps d'irradiation (Figure V.4). La réaction de réticulation a été plus rapide et a atteint une conversion plus élevée pour les composites PEGDA-NFC que pour les composites OSEA-NFC, et comme pour les premiers, une conversion $\alpha > 0,80$ a été atteinte en moins de 15 s, alors que pour les seconds il a fallu plus de 30 s. Dans tous les cas, un plateau de conversion a été obtenu dans les temps d'irradiation étudiés, allant de 60 à 120 s par face des composites.

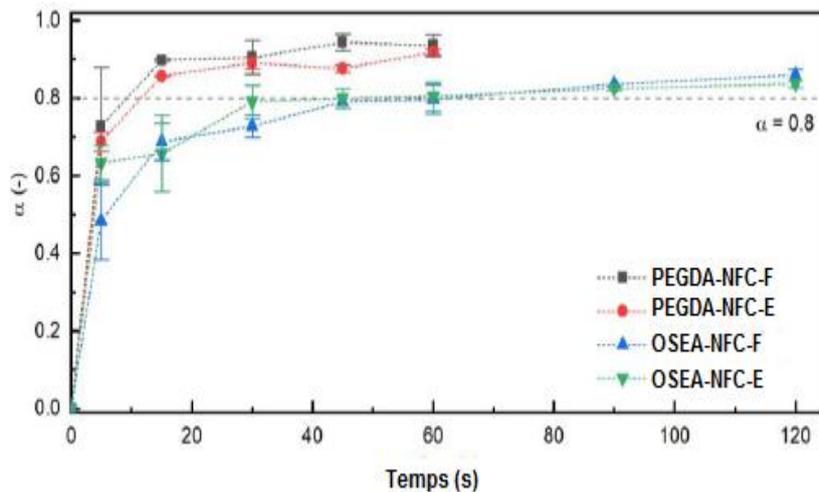


Figure V.4 : Conversion α des doubles liaisons acryliques en fonction du temps d'irradiation pour les composites PEGDA-NFC et les composites OSEA-NFC. La ligne horizontale pointillée indique une conversion $\alpha = 0.8$

V.2.3. Comportement thermique

Des analyses DSC ont été réalisées pour caractériser les composites. Les thermogrammes obtenus pour OSEA-NFC-F et PEGDA-NFC-F sont rapportés dans la figure V.5.

Au premier cycle de chauffage, tous les composites présentent un large pic centré autour de 95–100 °C, correspondant à l'évaporation du solvant résiduel. Dans le second cycle de chauffage, les régions de transition vitreuse des deux matrices étaient très larges ; néanmoins, les températures de transition vitreuse (T_g), prises aux points d'inflexion des étapes de transition vitreuse, ont été identifiées à environ 25 °C et 88 °C pour les composites à base d'OSEA et de PEGDA, respectivement [9].

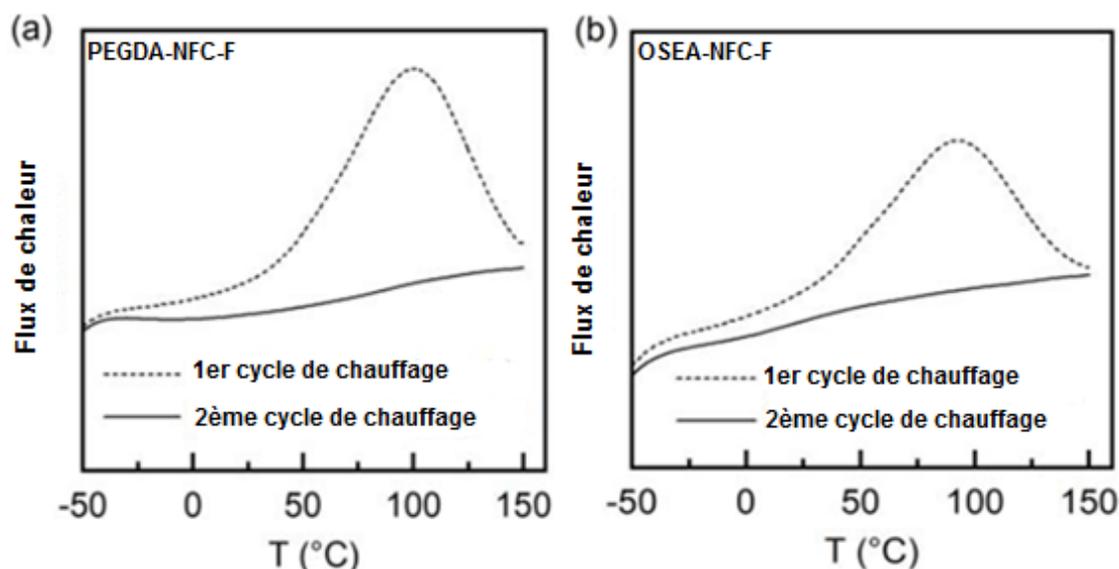


Figure V.5 : Thermogrammes DSC des 1^{er} et 2^{ème} cycles de chauffage pour (a) PEGDA-NFC-F et (b) OSEA-NFC-F.

Les résultats des analyses ATG des composites photodurcis sont présentés dans la figure V.6.

Pour les composites ayant une matrice PEGDA, deux pertes de poids distinctes ont été mises en évidence : dans la courbe DTG, deux pics résolus centrés à 368 et 430 °C ont pu être identifiés, correspondant à la décomposition de NFC et de PEGDA, respectivement. Pour les composites à matrice OSEA, la décomposition de la matrice et de NFC s'est produite à des températures proches, ne permettant pas la résolution des deux étapes de décomposition : un seul pic centré à 380 °C est apparu, et, dans le OSEA-NFC-F composites, un épaulement est plus clairement visible sur le côté droit du pic, attribué à la décomposition de la matrice. Dans les deux cas, à basse température, une petite perte de poids correspondant à l'évaporation du solvant résiduel, comme en témoigne également la DSC, a été détectée, qui était plus importante pour les composites à base de PEGDA.

Enfin, les composites à base de PEGDA avaient un résidu légèrement plus important (environ 7 %) que les composites à base d’OSEA (4 % à 5 %) [10].

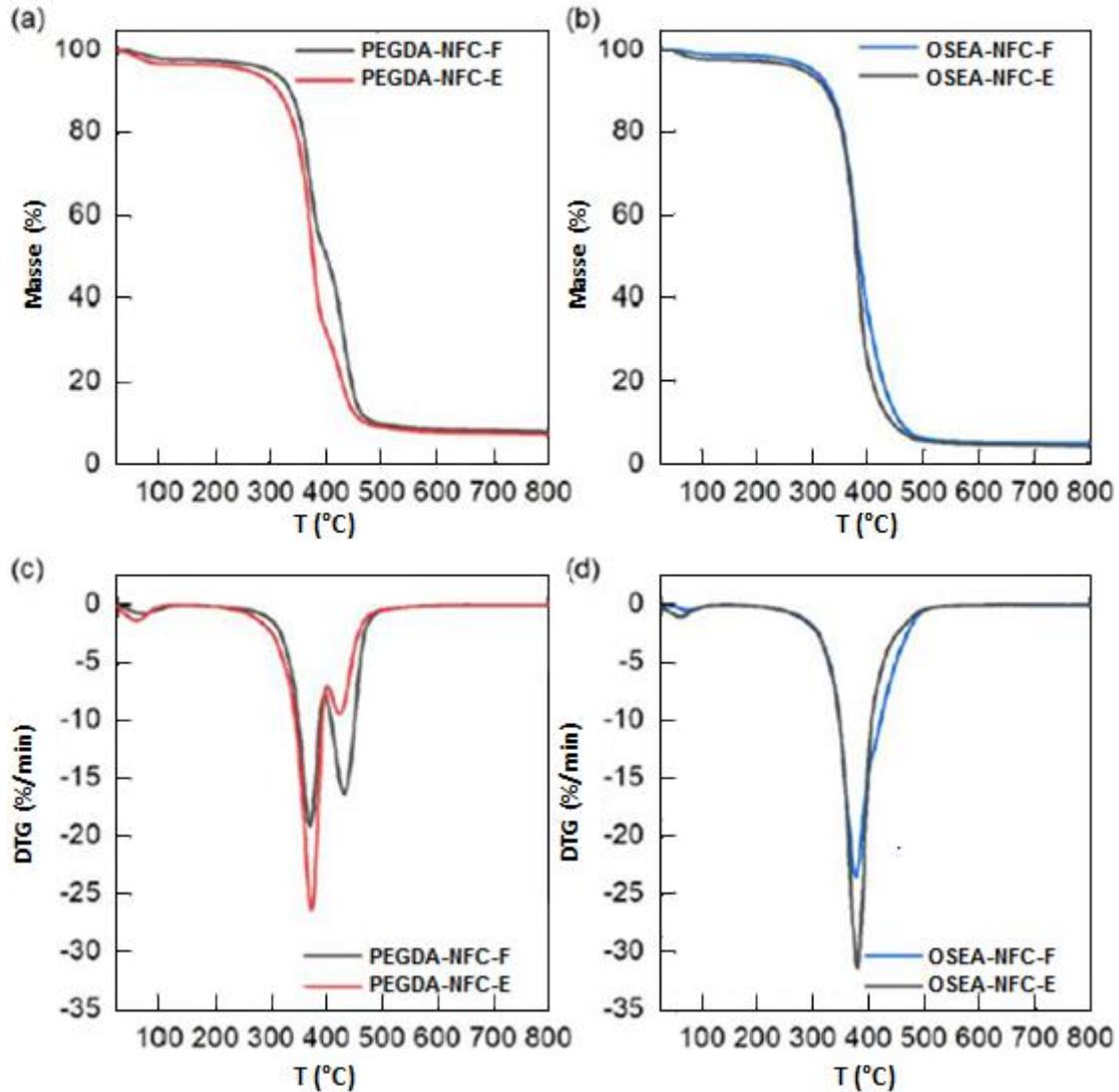


Figure V.6 : Courbes ATG et dérivée première pour (a, c) les composites à base de PEGDA et (b, d) les composites à base d’OSEA.

V.2.4. Comportement mécanique

Les résultats du test de traction effectué sur les films composites (Tableau V.2) ont mis en évidence que les modules de traction et les résistances des composites étaient respectivement d’environ 1 à 2 GPa et 20 à 27 MPa, et donc comparables à ceux des polymères biosourcés actuellement utilisés, par exemple, dans les applications d’emballage, comme l’acide polylactique (PLA) ou le succinate de polybutylène (PBS) [11].

Chapitre V : Etude comparative entre deux biocomposites: PEGDA/NFC- OSEA/NFC

Des courbes contrainte-déformation représentatives du comportement mécanique de chaque type de composite sont données dans la figure V.7.

Tableau V.2 : Propriétés en traction des composites à base de PEGDA et à base d’OSEA avec différentes compositions : module de Young E et résistance à la traction, σ .

Composite	NFC%	E (GPa)	σ (MPa)
PEGDA-NFC-F	44 ± 1	2.0	27
PEGDA-NFC-E	70 ± 1	2.0	21
OSEA-NFC-F	44 ± 4	1.7	26
OSEA-NFC-E	66 ± 5	1.1	27

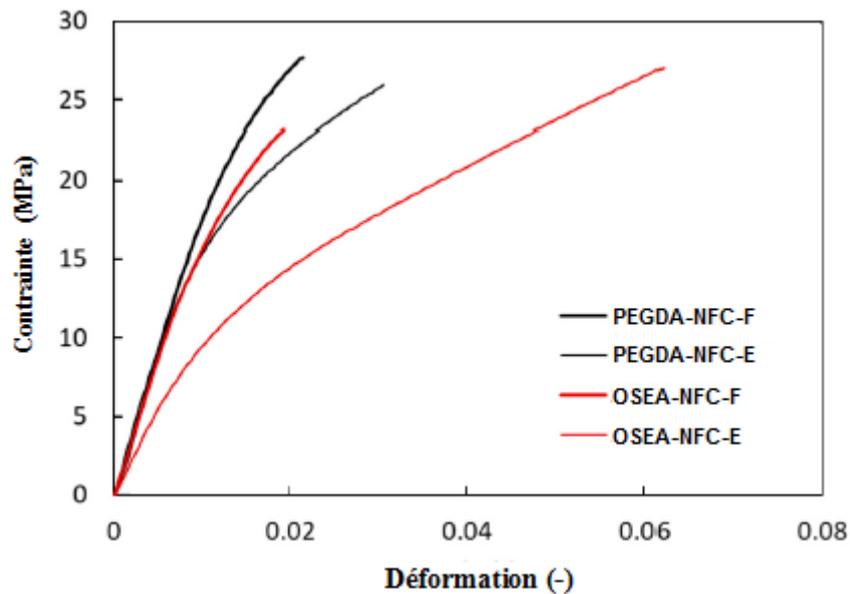


Figure V.7: Courbes contrainte-déformation pour les composites à base de PEGDA et à base d’OSEA

De manière inattendue, en augmentant la quantité de NFC, les propriétés mécaniques ne sont pas fortement améliorées. Ceci est probablement dû au fait que l’effet de la concentration en NFC est contrebalancé par la porosité générée lorsqu’une forte teneur en charge est utilisée. En comparant les deux matrices, on peut noter que le module des composites avec PEGDA est plus élevé, apparemment en raison de la plus grande affinité entre la matrice polaire et la cellulose. Les composites à base d’OSEA avec une teneur plus élevée en NFC présentent donc le module le plus bas.

V.2.5. La perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau des composites photodurcis en fonction de l'humidité relative est rapportée dans la figure V.8. Les tracés V.8a et V.8b montrent l'effet de la teneur en NFC sur les propriétés de barrière des composites PEGDA et OSEA, respectivement.

Avec les deux matrices, les composites avec la teneur la plus élevée en NFC avaient une perméabilité considérablement plus élevée, ce qui peut être dû à une porosité plus élevée des systèmes, comme indiqué précédemment.

Pour les composites PEGDA à faible teneur en NFC, la perméabilité a augmenté de façon exponentielle en augmentant l'HR jusqu'à 90 %. À une teneur plus élevée en NFC, la perméabilité à 90 % d'humidité relative s'est avérée supérieure à la plage de mesure de l'instrument. Ceci s'explique en considérant qu'il existe de fortes interactions entre le pénétrant et le polymère ; par conséquent, la perméabilité, la diffusivité et/ou la solubilité varient avec la concentration du pénétrant.

Pour les composites OSEA, l'effet de l'humidité relative sur la perméabilité dépend de la teneur en NFC : à concentration inférieure en NFC, il y a une augmentation marquée de perméabilité lorsque l'humidité augmente. La perméabilité à 70 % HR montre une augmentation de 120 % par rapport à la valeur à 10 % HR. A une concentration plus élevée en NFC, l'influence de l'HR sur les propriétés barrières est moindre, puisque la perméabilité varie de 3,5 à 4,7 en faisant varier l'HR de 10 % à 70%, et ne montrant ainsi qu'une augmentation de 30 %. Les valeurs de perméabilité à 50 % et 90 % HR sont également comparées à celles des films et composites de nanofibres de cellulose, ainsi qu'aux polymères (Tableau V.3) [12–18].

Les valeurs obtenues dans ce travail sont dans la même gamme que pour d'autres composites avec des quantités similaires de nanfibres cellulosiques.

Il est encore plus intéressant de comparer les propriétés barrières de composites caractérisés par la même teneur en NFC mais une matrice différente (Figure V.8c, d).

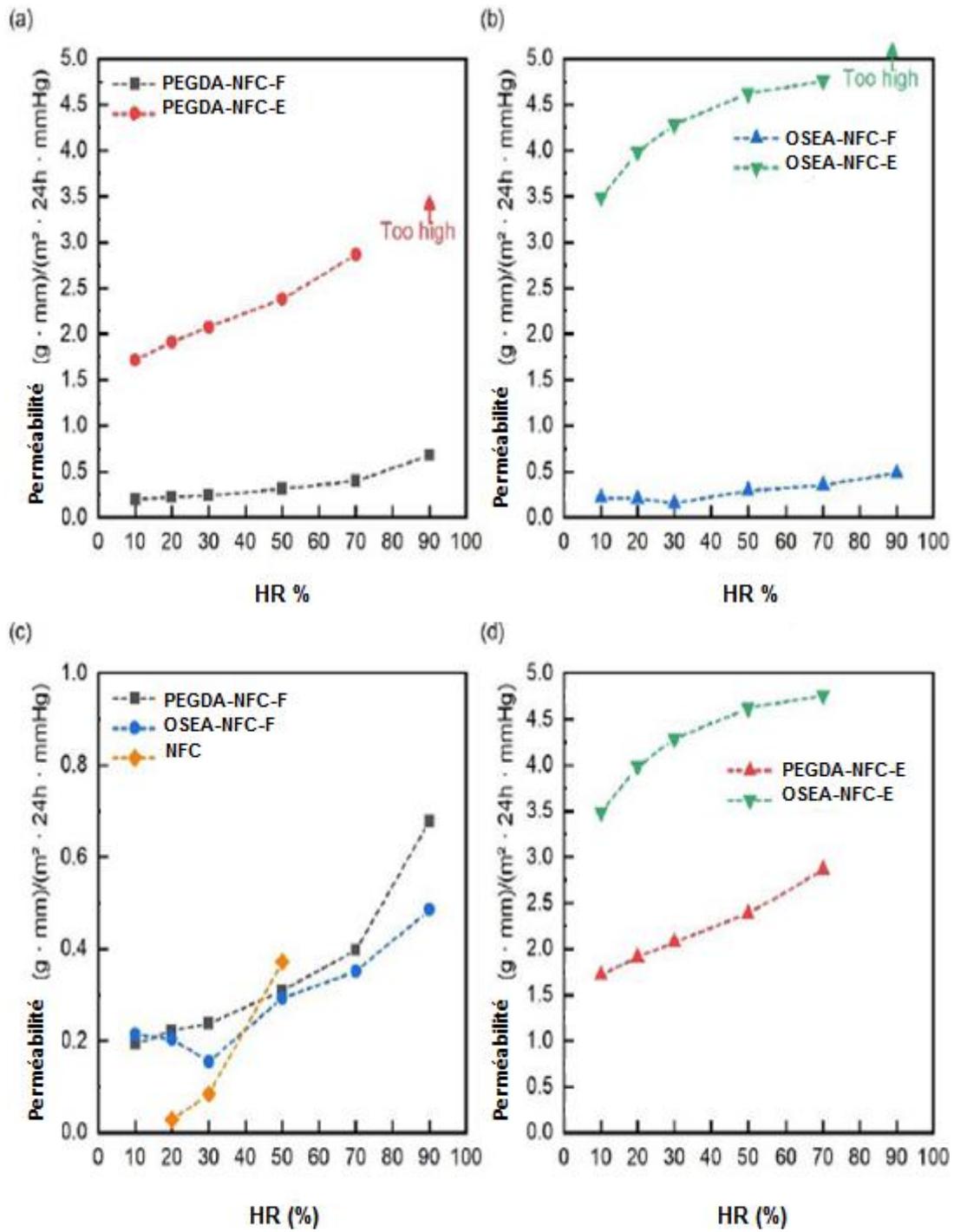


Figure V.8 : Perméabilité à la vapeur d'eau $[(g \cdot mm)/(m^2 \cdot 24h \cdot mmHg)]$ en fonction de l'humidité relative pour (a) les composites à matrice PEGDA ; (b) les composites à matrice OSEA ; (c) des composites à faible teneur en NFC, par rapport à une feuille NFC ; et (d) les composites à teneur élevée en NFC.

**Chapitre V : Etude comparative entre deux biocomposites: PEGDA/NFC-
OSEA/NFC**

Tableau V.3: Perméabilité à la vapeur d'eau des composites à base de PEGDA et d'OSEA, comparée aux valeurs de la littérature pour les films de cellulose, les composites et les polymères.

	T [°C]	HR %	PVE [(g · mm)/m ² · 24h · mmHg]	Réf
PEGDA-NFC-F	20	50	0.262	*
PEGDA-NFC-F	38	50	0.310	
PEGDA-NFC-F	38	90	0.679	
PEGDA-NFC-E	38	50	2.381	
OSEA-NFC-F	20	50	0.269	*
OSEA-NFC-F	38	50	0.293	
OSEA-NFC-F	38	90	0.485	
OSEA-NFC-E	38	50	4.62	
Films de nanofibres de cellulose carboxylées de sodium	23	50	0.38-0.43	[12]
Films de nanofibres de cellulose carboxylées de sodium	25	90	3.04	[13]
Nanofibres de cellulose, pâte kraft de résineux	23	50	0.91	[14]
Xylane de bois de bouleau : films de nanofibres de cellulose carboxyméthylées (60:40)	23	50	0.21	[15]
Xylane de bois de bouleau : films de nanofibres de cellulose carboxyméthylées (50:50)	23	50	0.32	[15]
Amidon thermoplastique : nanofibres de cellulose (90:10)	25	98	0.26	[16]
Polyhydroxyalcanoates (PHAs)	38	90	0.04-0.17	[17]
Poly(acide lactique) (PLA)	38	90	0.32	[18]

(*) Perméabilité à la vapeur d'eau évaluée avec un analyseur de perméabilité MultiPerm (ExtraSolution produit par Perm Tech, PermTech S.r.l., Pieve Fosciana (LU), Italie) à T = 20 °C et RH = 50 % ; les échantillons composites ont été insérés dans un réducteur de surface en aluminium avec une surface exposée de 2,01 cm².

Premièrement, les perméabilités à la vapeur d'eau des composites à faible teneur en NFC ont montré des valeurs comparables à $HR < 70 \%$ avec les deux matrices, tandis qu'au-dessus de cette valeur HR, la perméabilité à la vapeur d'eau du composite PEGDA- NFC-F a augmenté plus que celle du composite OSEA-NFC-F, en raison de l'hydrophilie plus élevée de la matrice.

La figure V.8c montre également, à titre de référence, la perméabilité des films NFC purs, car les valeurs sont dans la même gamme que les composites avec la teneur en NFC inférieure à l'étude. Lorsque l'HR est faible, les composites ont des caractéristiques de barrière plus faibles qu'un film cellulosique, même en présence d'une matrice hydrophobe. Cela indique que la NFC peut arrêter la vapeur d'eau via des liaisons hydrogène entre les fibres, grâce à la formation d'un réseau serré. En augmentant l'HR, le perméant se dissout en plus grande quantité et l'eau peut agir comme plastifiant, perturbant les liaisons hydrogène entre les fibres ; ainsi, les films NFC deviennent plus perméables que les composites.

De manière surprenante, lorsque la teneur en NFC est plus élevée, les propriétés barrières des composites PEGDA sont meilleures que celles des composites OSEA. Pour les valeurs d'HR testées jusqu'à $RH = 50 \%$, en comparant les valeurs de perméabilité des composites OSEA-NFC-E à celles des composites PEGDA-NFC-E, le rapport était d'environ 2:1. Ces observations suggèrent que, comme la polarité de la matrice ne semble pas être le paramètre principal affectant les propriétés de barrière, il est raisonnable de supposer qu'il existe une influence clé de l'interface matrice-charge.

En fait, comme une quantité plus élevée en NFC dans les composites entraîne une plus grande surface interfaciale matrice-charge, la meilleure affinité entre le PEGDA hydrophile et la NFC peut entraîner un meilleur mouillage des fibres par la matrice polymère, et donc, conduire à une perméabilité à la vapeur d'eau plus faible pour le PEGDA-NFC-E que pour les composites OSEA-NFC-E, malgré une hydrophilie plus élevée de la matrice. Cependant, au-dessus d' $HR = 70 \%$, le rapport entre la perméabilité d'OSEA-NFC-E et celle des composites PEGDA-NFC-E a diminué de 2:1 à environ 1,6:1.

Comme indiqué précédemment, lorsqu'il existe de fortes interactions entre le pénétrant et les matériaux hydrophiles, la perméabilité et la diffusivité varient avec la teneur en eau.

Ainsi, à une humidité relative plus élevée, l'hydrophilie du PEGDA par rapport à l'OSEA commence à influencer la perméabilité, malgré la résistance des interfaces.

V.3. Conclusion

Dans ce travail, des films composites obtenus à partir de résines acryliques et de charges cellulose ont été produits avec un procédé d'imprégnation de préforme assisté par solvant suivi d'une étape de durcissement photoinduit, assurant la conversion quantitative des doubles liaisons acrylates.

Les films étaient autoportants et flexibles, et leurs propriétés de traction se situaient dans la même gamme que celles des polymères biosourcés utilisés, par exemple, pour les applications d'emballage. Une concentration plus faible des précurseurs de résine dans la solution d'imprégnation conduit à des composites avec des teneurs plus élevées en NFC; cependant, en même temps, la porosité a augmenté.

Les composites obtenus à partir de la solution plus concentrée, donc ayant une teneur en NFC plus faible, étaient plus transparents et avaient une perméabilité à la vapeur d'eau plus faible. Les composites avec la matrice OSEA moins hydrophile ont montré une plus faible dépendance de la perméabilité à la vapeur d'eau sur l'humidité relative que ceux avec la matrice PEGDA, comme prévu. D'autre part, en raison d'une meilleure affinité matrice-charge, les composites à base de PEGDA avec des teneurs plus élevées en NFC avaient une perméabilité plus faible que leurs homologues à base d'OSEA.

Les résultats obtenus dans ce travail mettent en évidence que deux facteurs affectent fortement les propriétés barrières des composites obtenus : (i) la concentration de la résine dans la solution d'imprégnation, qui détermine le rapport final résine / NFC et la porosité des films, et (ii) la polarité de la matrice, qui influence les interactions interfaciales.

Références

- [1] Dalle Vacche, S., Michaud, V., Damjanovic, D., Månson, J.A.E., Leterrier, Y. Improved Mechanical Dispersion or Use of Coupling Agents? Advantages and Disadvantages for the Properties of Fluoropolymer/Ceramic Composites. *Polymer*. 2018, 154, 8–16.
- [2] Smith, B. The Infrared Spectra of Polymers II: Polyethylene. *Spectroscopy*. 2021, 36, 24–29.
- [3] Sucinda, E.F., Abdul Majid, M.S., Ridzuan, M.J.M., Sultan, M.T.H., Gibson, A.G. Analysis and physicochemical properties of cellulose nanowhiskers from *Pennisetum purpureum* via different acid hydrolysis reaction time. *Int J Biol Macromol*. 2020, 155: 241e8.
- [4] Tang, A., Li, J., Li, J., Zhao, S., Liu, W., Liu, T., Wang, J., Liu, Y. Nanocellulose/PEGDA Aerogel Scaffolds with Tunable Modulus Prepared by Stereolithography for Three-Dimensional Cell Culture. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2019, 30, 797–814.
- [5] Bai, C., Tang, A., Zhao, S., Liu, W. Flexible Nanocellulose/Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate Hydrogels with Tunable Poisson's Ratios by Masking and Photocuring. *BioResource*. 2020, 15, 3307–3319.
- [6] Wang, Z., Ma, H., Hsiao, B.S., Chu, B. Nanofibrous Ultrafiltration Membranes Containing Cross-Linked Poly(Ethylene Glycol) and Cellulose Nanofiber Composite Barrier Layer. *Polymer*. 2014, 55, 366–372.
- [7] Liu, W., Fei, M.E., Ban, Y., Jia, A., Qiu, R., Qiu, J. Concurrent improvements in crosslinking degree and interfacial adhesion of hemp fibers reinforced acrylated epoxidized soybean oil composites. *Compos. Sci. Technol.* 2018, 160, 60–68.
- [8] Liu, W., Fei, M.E., Ban, Y., Jia, A., Qiu, R. Preparation and Evaluation of Green Composites from Microcrystalline Cellulose and a Soybean-Oil Derivative. *Polymers*. 2017, 9, 541.
- [9] Vitale, A., Molina-Gutiérrez, S., Li, W.S.J., Caillol, S., Ladmiral, V., Lacroix-Desmazes, P., Dalle Vacche, S. Biobased Composites by Photoinduced Polymerization of Cardanol Methacrylate with Microfibrillated Cellulose. *Materials*. 2022, 15, 339.

- [10] Kim, B.Y., Han, S.Y., Park, C.W., Chae, H.M., Lee, S.H. Preparation and Properties of Cellulose Nanofiber Films with Various Chemical Compositions Impregnated by Ultraviolet-Curable Resin. *BioResources*. 2017, 12, 1767–1778.
- [11] Saffian, H.A., Yamaguchi, M., Ariffin, H., Abdan, K., Kassim, N.K., Lee, S.H., Lee, C.H., Shafi, A.R., Humairah Alias, A. Thermal, Physical and Mechanical Properties of Poly(Butylene Succinate)/Kenaf Core Fibers Composites Reinforced with Esterified Lignin. *Polymers*. 2021, 13, 2359.
- [12] Kumar, V., Bollström, R., Yang, A., Chen, Q., Chen, G., Salminen, P., Bousfield, D., Toivakka, M. Comparison of Nano- and Microfibrillated Cellulose Films. *Cellulose*. 2014, 21, 3443–3456.
- [13] Bedane, A.H., Ei'c, M., Farmahini-Farahani, M., Xiao, H. Water Vapor Transport Properties of Regenerated Cellulose and Nanofibrillated Cellulose Films. *J. Membr. Sci.* 2015, 493, 46–57.
- [14] Rodionova, G., Lenes, M., Eriksen, Ø., Gregersen, Ø. Surface Chemical Modification of Microfibrillated Cellulose: Improvement of Barrier Properties for Packaging Applications. *Cellulose*. 2011, 18, 127–134.
- [15] Hansen, N.M.L., Blomfeldt, T.O.J., Hedenqvist, M.S., Plackett, D.V. Properties of Plasticized Composite Films Prepared from Nanofibrillated Cellulose and Birch Wood Xylan. *Cellulose*. 2012, 19, 2015–2031.
- [16] Babae, M., Jonoobi, M., Hamzeh, Y., Ashori, A. Biodegradability and Mechanical Properties of Reinforced Starch Nanocomposites Using Cellulose Nanofibers. *Carbohydr. Polym.* 2015, 132, 1–8.
- [17] Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., Alvarez, V. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of Synthesis, Characteristics, Processing and Potential Applications in Packaging. *Express Polym. Lett.* 2014, 8, 791–808.
- [18] Patwa, R., Kumar, A., Katiyar, V. Effect of Silk Nano-Disc Dispersion on Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Poly(Lactic Acid) Based Bionanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 46671.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse de doctorat vise à développer des nouveaux matériaux composites recyclables avec un impact environnemental réduit et des propriétés barrières (aux gaz et à la vapeur d'eau) améliorées, adaptés à l'emballage, en utilisant l'agent de renforcement biosourcé et biodégradable - les nanofibres de cellulose (NFC), avec des procédés respectueux de l'environnement, comme la photopolymérisation. Ainsi découvrir les relations processus-propriétés pour adapter les performances (propriétés structurelles, thermomécaniques et barrières).

Pour atteindre cet objectif, nous avons orienté nos investigations dans deux directions:

1. Obtenir des nanofibres de cellulose (NFC) à partir des fibres libériennes de chanvre.
2. Produire des composites biopolymère (OSEA/NFC) photo-réticulés.

Les NFC ont été produites avec succès à partir des déchets des fibres libériennes, un sous-produit des cultures de chanvre, renouvelables et économiques, en utilisant des prétraitements chimiques, alcalin et blanchiment, suivis d'une homogénéisation à grande vitesse entre 10 et 60 min.

Les fibres purifiées ont montré une teneur en cellulose plus élevée et une teneur plus faible en hémicellulose et en lignine associées à un indice de cristallinité plus élevé et à de meilleures propriétés thermiques par rapport à celles des fibres de cellulose brutes.

Avec l'introduction de l'homogénéisation mécanique, une légère réduction de la stabilité thermique de NFC a été constatée alors que des degrés similaires de cristallinité ont été observés pour tous les matériaux NFC. Avec seulement 10 min de temps de traitement, des fibrilles NFC avec des largeurs de 22,97 nm ont été observées, et des temps de traitement mécanique plus longs pourraient obtenir des NFC avec des largeurs plus petites. À une période de traitement de 40 min, la largeur moyenne du NFC était de 16,76 nm, ce qui était similaire aux nanofibres de cellulose désintégrées à l'aide d'autres approches de traitement telles que la microfluidisation, le broyage et le mélange à grande vitesse.

Il était possible d'utiliser la nanocellulose blanchie pour fabriquer des nanopapiers : les feuilles étaient transparentes et présentaient une couleur blanchâtre. Ils avaient des propriétés thermiques, mécaniques et de perméabilité en ligne avec des matériaux cellulosiques similaires obtenus à partir de biomasse non déchet, tels que des fibres provenant de sources de bois.

Ainsi, le chanvre est une bonne source de nanomatériaux précieux : la nanocellulose obtenue à partir de celui-ci convient non seulement à la fabrication de nanopapiers, mais également aux nanocomposites.

Les nanofibres de cellulose obtenues à partir de fibres de chanvre blanchies ont été utilisées comme renfort pour des composites biosourcés avec une résine d'acrylate époxydé à base de l'huile de soja. Les composites ont été produits avec un procédé d'imprégnation de préforme assisté par solvant suivi d'une étape de durcissement photo-induit, assurant la conversion quantitative des doubles liaisons acrylates.

Le processus de fabrication des composites n'a pas modifié la structure cristalline de la nanocellulose. Les films composites durcis étaient autoportants, flexibles, hydrophobes, résistants à l'eau, transparents avec une couleur blanchâtre et leurs propriétés de traction se situaient dans la même gamme que celles des polymères biosourcés utilisés, pour les applications d'emballage.

Enfin, une étude comparative, des réponses barrières, entre deux biocomposites à base de deux matrices acryliques de natures différentes a été considérée. Le diacrylate de poly (éthylène glycol) a été choisi comme matrice hydrophile et l'acrylate d'huile de soja époxydée comme matrice hydrophobe. De plus, la fraction pondérale de NFC variait également.

Les composites obtenus à partir de la solution plus concentrée, donc ayant une teneur en NFC plus faible, étaient plus transparents et avaient une perméabilité à la vapeur d'eau plus faible. Les composites avec la matrice OSEA moins hydrophile ont montré une plus faible dépendance de la perméabilité à la vapeur d'eau sur l'humidité relative que ceux avec la matrice PEGDA, comme prévu. D'autre part, en raison d'une meilleure affinité matrice-charge, les composites à base de PEGDA avec des teneurs plus élevées en NFC avaient une perméabilité plus faible que leurs homologues à base d'OSEA.

Les résultats obtenus dans ce travail mettent en évidence que deux facteurs affectent fortement les propriétés barrières des composites obtenus :

- ✓ La concentration de la résine dans la solution d'imprégnation, qui détermine le rapport final résine / NFC et la porosité des films.
- ✓ La polarité de la matrice, qui influence les interactions interfaciales.

- **Perspectives**

Les perspectives de ce travail sont multiples :

1. Afin d'acquérir la dispersion homogène de la cellulose hydrophile dans la matrice polymère hydrophobe une modification chimique de surface de NFC est encouragée.
2. Pour exploiter pleinement ces matériaux, il pourrait être intéressant d'augmenter la température de transition vitreuse, ce qui peut se faire facilement par copolymérisation avec d'autres résines acrylates époxydés polyfonctionnelles et biosourcées.
3. Fournir un modèle approprié pour les propriétés de barrière aux gaz grâce à une approche phénoménologique.

Production scientifique

Production scientifique

➤ **Publications:**

A1

Intitule: Natural cellulose from Zizyphus jujuba fibers: Extraction and characterization

Journal materials, MDPI, 2023, 16, 385. <https://doi.org/10.3390/ma16010385>

Aicha AMIOR, Hamid SATHA, Fouad LAOUTID, Antoniya TONCHEVA, Philippe DUBOIS.

A2

Intitule: Photocured Composite Films with Microfibrillated Cellulose: A Study of Water Vapor Permeability

Journal coatings, MDPI, 2023, 13, 297. <https://doi.org/10.3390/coatings13020297>

Aicha AMIOR, Hamid SATHA, Alessandra VITALE, Roberta BONGIOVANNI, Sara DALLE VACCHE.

➤ **Communications internationales:**

1. Extraction process of galactomannan from Algerian biomass; optimization and physico-chemical analysis. The Fifth International Conference on Biobased Materials and Composites (ICBMC 2019), Monastir-Tunisia, 17-20 March 2019.

Aicha AMIOR, Imane KOUADRI, Azzedine MAKHLOUF, Hamid SATHA.

2. Participation in the Workshop. The Fifth International Conference on Biobased Materials and Composites (ICBMC 2019), Monastir-Tunisia, 17-20 March 2019.

Aicha AMIOR, Hamid SATHA.

3. Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from atractylis Gummifera roots. 4th International Symposium on Materials and Sustainable Development (4IMDD), Boumerdes-Algeria, 12-14 November 2019.

Aicha AMIOR, Azzedine MAKHLOUF, Hamid SATHA.

4. Extraction and characterization of Inulin from Algerian biomass; application in the formation of hydrogels. Third International Symposium Medicinal Plants and Materials (MPM-2020), Tebessa-Algeria, 25-27 February 2020.

Aicha AMIOR, Azzedine MAKHLOUF, Hamid SATHA.

5. A green strategy for the production of polysaccharides from lignocellulosic biomass. 1st International Seminar On Technological Innovations In The Service Of Sustainable Agriculture (SIITA), 24-25 October 2021.

Aicha AMIOR, Hamid SATHA.

➤ **Communications nationales:**

1. *Atractylis Gummifera* L: Important source for the preparation of naturel polysaccharides. La première journée scientifique sur la biologie des plantes médicinales, Tebessa-Algeria, 21 Janvier 2020.

Aicha AMIOR, Azzedine MAKHLOUF, Hamid SATHA.

2. Cellulose nanofibers as promising alternative for the design of highly functional biomaterials. 1^{ER} Séminaire National en Génie des Procédés SNGP2021, Ouargla 18-19 Octobre 2021.

Aicha AMIOR, Azzedine MAKHLOUF, Hamid SATHA.

Article

Natural Cellulose from *Ziziphus jujuba* Fibers: Extraction and Characterization

Aicha Amior ¹, Hamid Satha ^{1,*}, Fouad Laoutid ^{2,*} , Antoniya Toncheva ² and Philippe Dubois ² ¹ Laboratoire LSPN, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, Guelma 24000, Algeria² Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Materia Nova Materials R&D Center & UMons Innovation Center, 7000 Mons, Belgium

* Correspondence: satha.hamid@univ-guelma.dz (H.S.); fouad.laoutid@materianova.be (F.L.)

Abstract: Nowadays, due to their natural availability, renewability, biodegradability, nontoxicity, light weight and relatively low cost, natural fibers, especially lignocellulosic fibers, present attractive potential to substitute non-eco-friendly synthetic fibers. In this study, *Ziziphus jujuba* fibers were used, thanks to their low lignin content, as an alternative of renewable resource for the production of cellulosic fibers with suitable characteristics and minimal time and energy consumption. In fact, due to their valuable chemical composition, it was possible to remove the amorphous fractions and impurities from the fiber surface by applying ultrasounds coupled with alkaline treatment (80 °C, 5 wt.% NaOH), followed by a bleaching step. The efficient dissolution of the noncellulosic compounds was confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The resulted increase in the crystallinity index (from 35.7% to 57.5%), occurred without impacting the crystalline structure of the fibers. The morphological analysis of the fibers evidences the higher surface area of the obtained fibers. Based on the obtained results, *Ziziphus jujuba* fibers were found to present a suitable sustainable source for the production of cellulosic fibers.

Keywords: *Ziziphus jujuba* fibers; cellulose fibers; physicochemical properties; alkaline treatment; thermal stability



Citation: Amior, A.; Satha, H.; Laoutid, F.; Toncheva, A.; Dubois, P. Natural Cellulose from *Ziziphus jujuba* Fibers: Extraction and Characterization. *Materials* **2023**, *16*, 385. <https://doi.org/10.3390/ma16010385>

Academic Editors: Pavel Kopel and Ewelina Jamróz

Received: 1 December 2022

Revised: 20 December 2022

Accepted: 27 December 2022

Published: 31 December 2022



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The growing environmental concerns and the expected depletion of fossil resources require the design and development of new energy-efficient and environmentally friendly processes and materials. In this spirit, harnessing the abundance and the unique diversity of biomass, effective, renewable and biodegradable raw materials, such as lignocellulosic fibers, present a great interest [1,2]. In addition, these fibers are flexible in processing, lightweight and low-cost compared to conventional synthetic fibers (e.g., carbon, glass, nylon and aramids). As a result of these desirable properties, cellulosic fiber is becoming increasingly popular as a functional biomaterial [3].

Cellulose is the most abundant natural polymer on our planet. Each year, nature produces more than 10¹⁰ tons of cellulose, representing more than half of the biomass on Earth. In term of chemical structure, cellulose is a linear homopolymer of glucose residues of configuration D, connected in a β-(1–4) glycosidic bond that can be extracted from many sources, such as algae and higher plants; among them, seeds, stalks, leaves, barks, fruits and roots are the most plant parts used [4,5]. Various chemical treatments aiming to isolate the cellulose fibers from raw plants, such as alkali treatment and bleaching, have been explored. These treatments are used to remove the amorphous fractions and impurities from the fiber surface, enhancing its chemical composition and subsequently the final material mechanical properties, surface morphology, crystallinity index and thermal stability [6]. However, due to the considerable time consumption, energy and expense by such treatments, these processes are often combined with some green chemistry extractions based on ultrasound and microwave irradiation approaches [7]. Consequently, the mechanical, optical, thermal

and physical properties of the extracted cellulose-based materials are largely determined by the plant source and extraction method [8].

The exceptional physical and chemical properties of cellulose fibers are making them valuable fillers in the concept and development of polymer (nano)composites characterized by high thermomechanical properties [9]. Nonwoven mat fibers, short fibers, woven fibers, microfibrils, nanofibrils and nanocrystals are examples of plant-based fibers known to improve the mechanical properties of polymers. In addition to their excellent mechanical properties (Young's modulus as high as 138 GPa), cellulosic fibers possess a high aspect ratio and a high active surface, favoring their surface modification for fine-tuned surface chemistry. As a result, their application can be extended to medicine, pharmaceuticals, automotives, construction, food packaging and water purification [10,11]. Considering the present environmental and ecological context, it is of common interest to develop new approaches that are oriented towards exploiting natural resources, thus addressing and managing the growing industrial needs, which are not yet aligned with the current cellulosic fiber production.

Interestingly, several reports have dealt with natural cellulosic fiber separation from various natural sources such as artichoke, bamboo, banana, coir, cotton, flax, grass, hemp, jute, okra, pineapple, ramie, sisal and wheat [12]. Even though *Ziziphus jujuba* plants are abundant in different geographic regions, e.g., in China, Iran, Africa, South Korea, Cyprus, Spain, Greece and Sicily, little is known about their natural cellulosic fiber. The *Ziziphus jujuba* plant, also known as jujube, belongs to the Rhamnaceae family, including up to 170 species of *Ziziphus*. In Arab countries, the jujube tree is commonly called sidr, nabk and anneb, while in China it is called Chinese date. Over the recent years, especially in traditional medicine, several parts of *Ziziphus jujuba* have been used in clinical practice as antiurinary agents, antidiabetics, antidiarrhea agents, insomnia agents and sedatives, as well as for infections, bronchitis and hypoglycemic activities [13,14].

The purpose of this study is to evaluate the potential of *Ziziphus jujuba* fiber to replace commonly used non-eco-friendly synthetic fibers across various fields of application. For this purpose and for the first time, the extraction and characterization of a novel variety of cellulose from bleached and delignified *Ziziphus jujuba* fiber as a natural source and as a filler for the development of biodegradable composite materials is proposed. As part of the study, multiple analytical methods (FTIR, TGA, XRD, UV-vis and SEM) were used to investigate the impact of mechanical and chemical treatments on fiber morphology, structure, and thermal characteristics. The obtained fiber properties were also compared to those of other lignocellulosic fibers.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Ziziphus jujuba stems (Figure 1a) were kindly provided by the Faculty of Pharmacy, University Badji Mokhtar Annaba, Algeria. Before their use, they were cut into small pieces, then washed with distilled water to reduce impurities and dried at room temperature. A domestic coffee grinder (Moulinex AR 110830) was used to grind the dry matter to a fine powder (Figure 1b).

Various chemicals with a high degree of purity (>99%), supplied by Aldrich, were used in this work without any further purification: sodium hydroxide, hydrochloric acid, chloroform, methanol, acetone, sodium chlorite and glacial acetic acid. An ultrasound water bath was used for the present experiments.



Figure 1. Photographs of (a) *Ziziphus jujuba* plant, (b) untreated *Ziziphus jujuba* material, (c) alkali-treated samples and (d) final bleached cellulose.

2.2. Isolation of Cellulose

Cellulose was isolated in several steps using the procedure described elsewhere [15–18], with some specific modifications. Briefly, 20 g of *Ziziphus jujuba* stem powder was preliminarily dispersed in a chloroform/methanol (2:1 *v/v*) mixture for 2 h to remove all substances soluble in organic solvents (pigments, lipids and waxes) and washed with hot water for 1 h. Next, the obtained powder was submitted to an alkali treatment at 80 °C with NaOH solution (5%) for removing hemicelluloses and lignins. After 8 h, the fibers were rinsed several times with distilled water until reaching neutral pH. To ensure complete delignification, the alkali-pretreated sample was bleached using a solution of sodium chlorite (1.7 wt.% NaClO₂ in water) and sodium acetate buffer at pH = 4.8 in the ratio 1:1 (*v/v*) at 80 °C for 3 h. The operation was repeated until the cellulose fibers turned white and finally lyophilized (−85 °C, 0.0014 mbar, 12 h). All the previously described treatments were performed in an ultrasonic water bath (Elma 100, 40 kHz).

2.3. Characterization Methods

2.3.1. Chemical Analysis

The standard NREL technique (NREL/TP-510-42,618), described previously by Sluiter [19], was used for determining the weight content of cellulose, hemicellulose and lignin in the fibers, before and after alkali treatment through high-performance liquid chromatography (HPLC) analysis. Water:acetonitrile was used as mobile phase at 40 °C. The gas pressure was fixed at 3 bar. In brief, the fibers were hydrolyzed with sulfuric acid and the insoluble fraction was used for determining lignin content, while the glucose, xylose and arabinose contents were determined on the soluble fraction. In relation to the initial solid fraction, the weight content of glucose corresponded to the content of cellulose, while the sum of the xylose and arabinose contents was related to the hemicellulose content.

2.3.2. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

FTIR spectra were recorded using a Thermo Scientific Nicolet iS50 spectrometer based on smart iTX-Diamond fitted with an ATR (attenuated total reflectance) system in the range of 500–4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} and an accumulation of 32 scans. The samples were placed directly into their compartments, without any prior treatment. The analysis was performed at room temperature.

2.3.3. X-ray Diffraction Analysis (XRD)

XRD analysis was performed under ambient conditions using a Bruker D8 ECO diffractometer with a voltage of 40 kV and an intensity of 25 mA in the range of $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$. The crystallinity index (CI) was obtained according to the empirical Segal method [20], by calculating the ratio of the crystallized area to the total area, as shown in Equation (1):

$$\text{CI \%} = \left[\frac{I_{200} - I_{\text{AM}}}{I_{200}} \right] \times 100 \quad (1)$$

where I_{002} is the maximum intensity of crystalline region and I_{am} is the lowest intensity of amorphous region.

The Scherrer Equation (2) was used to calculate crystallite size (CS) [21]:

$$\text{CS} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

where k is the Scherrer constant (0.9), λ is the X-ray wavelength (0.154 nm), θ is the Bragg angle and β is the peak full width at half maximum (FWHM).

2.3.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)

The evolution of fiber morphology (fibrillation and surface morphology) was performed by scanning electron microscopy. The surface morphology of the samples was recorded using a JEOL 840 A LGS with a voltage of 5 kV.

2.3.5. Thermogravimetric Analysis (TGA)

Thermal decompositions of the different fibers were studied by thermogravimetric analysis (TGA) under nitrogen. Approximately 10 mg of the sample was submitted to a temperature ramp from 40 to 800 $^\circ\text{C}$ at a heating rate of 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ using Netzsch STA449 F3 Jupiter, Germany.

3. Results

3.1. Chemical Composition

Cellulose, hemicellulose and lignin represent the majority of the lignocellulosic biomass, and their amounts are greatly dependent on the climatic conditions, age of the plant, soil condition and extraction methods, which thus induce a difference in the fibers' technical performances, such as thermal, mechanical and biodegradable properties [22].

The chemical composition of untreated and alkali treated *Ziziphus jujuba* fibers is compared with various natural fibers in Table 1. The amounts of cellulose, hemicellulose and lignin of the raw fibers were determined to be around 43.0 wt.%, 10.2 wt.% and 5.1 wt.%, respectively. By means of hydrogen bonds and other linkages, cellulose provides high tensile properties to *Ziziphus jujuba* fibers, while hemicellulose and lignin help to maintain the strength of the fiber and to hold water inside for protection against bioattacks.

Alkali treatment changes the chemical composition of fibers significantly. Indeed, the cellulose fraction of *Ziziphus jujuba* fibers increased from 43% to 52% while hemicellulose and lignin fractions were reduced by 4.5% and 2.9%, respectively. This change is due to the breakdown of the ester bonds and α -ether linkages between hydroxyl groups of lignin and carboxylic groups of hemicellulose, which promotes the dissolution of hemicellulose and lignin [23]. Increasing the cellulose content is a desirable effect as cellulose improves the

mechanical properties of fibers. In addition, more hemicellulose and lignin can be removed by extending treatment times [24]. However, increasing the concentration of the chemical agents and treatment duration results in lower yields of cellulose fibers due to the breaking of glycosidic bonds, and thus the depolymerization of polysaccharides [25].

Fibers from leaves (abaca) or bast plants (jute, hemp and ramie), which are frequently used in the manufacture of composite materials [26–28], generally have the highest cellulose content. These robust fibers clearly possess superior mechanical properties with regards to other plant fibers.

Table 1. Comparison of chemical composition of *Ziziphus jujuba* fiber before and after alkali treatment with other natural fibers.

Fiber Name	Cellulose (wt.%)	Hemicellulose (wt.%)	Lignin (wt.%)	Reference
Zizyphus jujube	43.0	10.2	5.1	Present
5% alkali-treated Zizyphus jujube	52.0	5.7	2.2	study
Leucas Aspera	50.7	13.2	9.7	[29]
Catharanthus roseus	47.3	9.1	15.1	[30]
Eleusine indica grass	61.3	14.7	11.1	[31]
Abaca	56.0–63.0	15–17	7–10	[26]
Jute	72.0	13.0	13.0	[27]
Hemp	74.0	18.0	4.0	[27]
Ramie	68.6–72.6	13.1–16.7	0.6–0.7	[26]
Saharan aloe vera	67.4	8.2	13.7	[32]
Cotton	85–90	1–3	0.7–1.6	[33]
Sisal	78.0	19.0	8.0	[34]
Bamboo	26–43	30	21–31	[35]
Shwetark	69.6	0.2	16.8	[36]
Flax	81.0	14.0	3.0	[27]
Aerial roots of banyan tree	67.3	13.5	15.6	[37]
Manau rattan (<i>Calamus manan</i>)	42.0	20.0	27.0	[3]
<i>Dracaena reflexa</i>	70.3	11.0	11.4	[38]
<i>Ficus religiosa</i> tree	55.6	13.9	10.1	[39]
Napier grass	45.7	33.7	20.6	[40]
Bagasse	55.2	16.8	25.3	[41]
Cabuya	68–77	4–8	13.0	[42]
<i>Manicaria saccifera</i> palm	74.1	12.0	31.1	[43]
<i>Linum usitatissimum</i>	85.0	9.0	4.0	[44]

3.2. Physical Appearance

The evolution of the macroscopic aspect of the fibers at each stage of cellulose isolation is presented in Figure 1. As can be seen, there is a change in the color of the materials obtained after each treatment. These results indicate that the compounds targeted by the applied process have been removed. The effectiveness of the alkaline treatment was indicated by the light brown color, revealing that majority of the hemicelluloses were taken off (Figure 1c). After the bleaching treatment (Figure 1d), the light brown color evolved into a white color, a clear indication of near-pure cellulosic material. In this meaning, it can be concluded that the noncellulose constituents such as lignin, hemicellulose, pectin and wax were effectively removed during the bleaching treatment.

3.3. FTIR Analysis

Analysis by infrared spectroscopy was used to explore the alterations in the functional groups caused by different treatments undergone by *Ziziphus jujuba* fibers. The FTIR spectra of the untreated, the alkali-treated and the cellulose fibers are presented in Figure 2 and the main characteristic bands are summarized in Table 2.

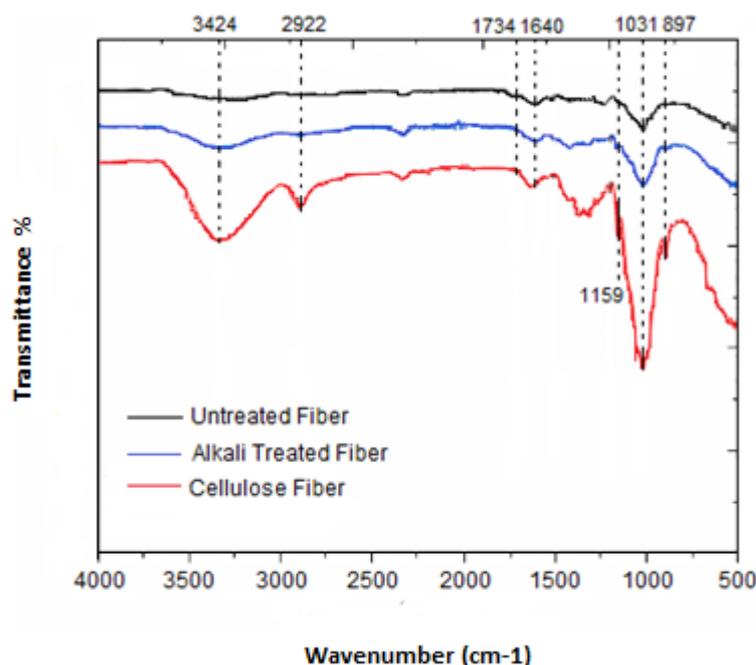


Figure 2. FTIR spectra of untreated, alkali-treated and cellulose fibers.

Table 2. Characteristic bonds of different compounds of *Ziziphus jujuba* fiber.

Characteristic Bands (cm ⁻¹)		Cellulose	Lignin	Hemicellulose
3424	-OH	✓	✓	-
2922	C-H	✓	✓	✓
1734	C=O	-	✓	✓
1508	C=C	-	✓	-
1429	CH ₂ , CH ₃	✓	✓	✓
1054	C-O, C-O-C	✓	-	-

For all the samples, characteristic O-H stretching vibration bands (3424 cm⁻¹) of the inter and intramolecular hydrogen bonds revealing the hydrophilic trend of the fibers were present. In the cellulose fiber, this characteristic band was more intense, indicating higher cellulose content due to the elimination of lignin and hemicellulose [45]. The characteristic band at 2922 cm⁻¹ was attributed to the stretching vibration of the sp³ C-H group, and the H-O-H stretching vibration as result of the absorbed water appeared at 1640 cm⁻¹. A more pronounced intensity was found in the case of cellulose as compared to both untreated and alkali-treated fibers due to the higher moisture content in this sample [46]. Furthermore, the extraction of the amorphous phase (lignin and hemicellulose) after chemical treatments was confirmed by the disappearance of the compound characteristic absorption bands: (i) the first one at 1734 cm⁻¹ corresponds to the C=O stretching vibration of p-coumaric acids of lignin and/or hemicellulose; (ii) a second band related to either acetyl or ester linkages of carboxylic groups of the ferulic or uronic ester groups in hemicellulose [47]; (iii) the other absorption bands at 1508 cm⁻¹ and 1236 cm⁻¹ correspond to the C=C bond strain of the aromatic ring of lignin and the C-O stretching of the aryl group C=O-O vibration of acetyl groups, respectively. The disappearance of these bands is due to the breakage of carboxylic ester bonds and the oxidation of terminal glucopyranose units [47]. The two bands at 1429 cm⁻¹ and 1327 cm⁻¹ are attributed to the vibrations of C-C bonds in the CH₂, CH₃ groups and to the C-O skeletal vibrations, respectively, while the band at 1054 cm⁻¹ is assigned to the ether C-O binding vibrations [48]. The C-O-C pyranose ring skeletal vibration appears at 1031 cm⁻¹. The increase in the percentage of cellulosic components after the successive pretreatments is evidenced by the presence of the typical

peaks ascribed to cellulose at 1159 cm^{-1} and 897 cm^{-1} , corresponding to the asymmetric stretching vibration of the C-O-C and the β -(1 \rightarrow 4)-glycosidic bonds of glucose rings [49,50].

3.4. Crystallinity Analysis

Based on previously published data, it is known that the quantity of cellulose component of fibers affects their crystallinity [51]. Accordingly, it was of importance to study this parameter in detail, and X-ray diffraction analysis was performed. The X-ray diffractograms of untreated, alkali-treated and cellulose fibers are shown in Figure 3. The degree of crystallinity varies considerably with the fiber origin and with the physical and chemical treatments to which it has been subjected [51].

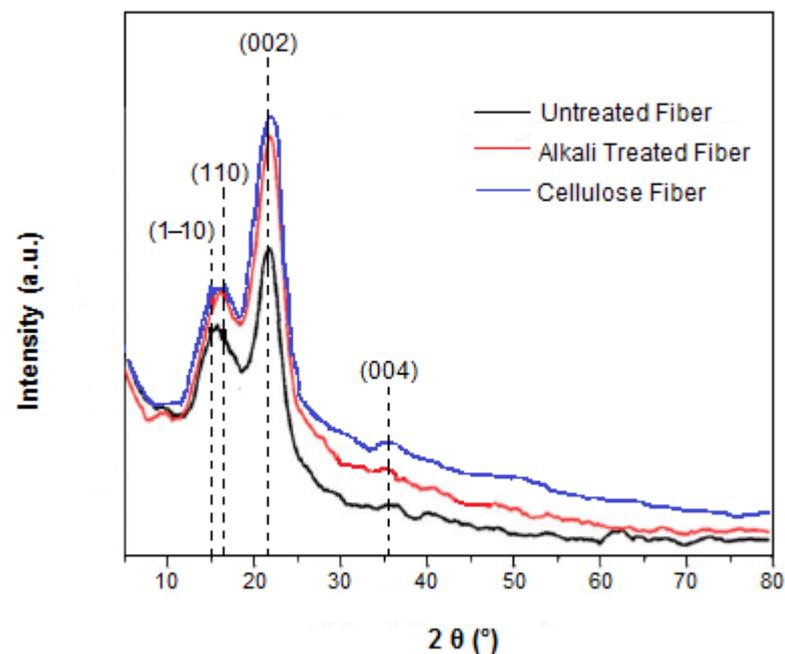


Figure 3. X-ray diffractograms of untreated, alkali-treated and cellulose fibers.

The general profile of the three diffractograms is similar. The 2θ values ranging between 10° and 40° display same main peaks at 15.0° , 16.20° , 21.85° and 35.4° . These 2θ values were ascribed to the following crystallographic planes: (1-10), (110), (002) and (004), corresponding to the typical structure of cellulose I, conferring the material rigid nature. The existence of other fractions such as lignin, hemicellulose, amorphous cellulose and pectin in the fibers was confirmed by the presence of diffraction peaks at 2θ values of 16.2° , while the content of α -cellulose was assigned by the peak at 2θ values of 21.85° [52]. In general, the direction and alignment of the fibers are signed by the peak 2θ located at 35.4° [53]. Since they contain diffraction peaks characteristic for the amorphous phase (16.2°), as well as diffraction peaks unique for the crystalline phase (15° , 21.85° and 35.4°), it can be concluded that the obtained diffractograms are typical of semicrystalline material. The diffraction peaks at 15° and 16.2° were assigned to the principal equatorial planes indexed at (1-10) and (110) in the monoclinic cell with two chains. For a high percentage of cellulose I (high crystallinity degree), these two diffraction peaks were present and distinct from each other. Conversely, when the fibers contain a high percentage of amorphous phase (lignin, pectin and hemicellulose fraction), a single common diffraction peak is observed.

The structural transformation from cellulose I to cellulose II was not observed in the present study due to the low alkaline concentration used (5 wt.%). This result agreed with the finding described by Yue et al. [54], where the conversion from cellulose I to cellulose II could not be reached when treating cellulose-based fibers with less than 10 wt.% of NaOH. Based on the obtained findings, it can be concluded that the structure of cellulose I

was largely preserved in all the samples. The crystallinity indices are determined for the various samples and reported in Table 3. Crystallinity index is a factor used to exemplify the relative quantity and the order of the crystallites in the fibers [51].

Table 3. Crystallinity index and crystallite sizes of untreated, alkali-treated and cellulose fibers.

Samples	Crystallinity Index (%)	Crystallite Size (nm)
Untreated fiber	35.70	16.30
Alkali-treated fiber	50.81	12.81
Cellulose fiber	57.51	10.12

According to Table 3, the untreated, alkali-treated and cellulose fibers exhibit a crystalline index of 35.70%, 50.81% and 57.51%, respectively. As a result of the successive elimination of low-molecular-weight compounds (amorphous lignin, hemicellulose and impurities—waxes and pectin) by the applied alkali and bleaching treatments, the amount of crystalline cellulose fraction proved to be enhanced. As a result, the crystals became more regularly arranged and favored an increase in the CI values, as shown by the higher (200) reflection intensity in chemically treated fibers with respect to the raw fibers.

This finding was in good agreement with the results reported by Zhao et al. [23] and Ciftci et al. [55], for cellulose fibers from poplar wood and canola straw, respectively. It is expected that the strength and stiffness of the fibers are influenced by the treatment steps and they are increased by the improved crystallinity [56].

Crystal size is also known to affect water absorption capacity of the fiber [51]. The average size of a sole crystal was found to be 16.3 nm, 12.81 nm and 10.12 nm for untreated, alkali-treated and cellulose fibers, respectively. The larger CS of raw fiber may be due to the presence of aggregate precipitation and some larger filaments, which affect the chemical reactivity and the mechanical strength of the fibers. A reduction in the crystallite sizes after the surface treatment was observed. In addition, the decrease in the crystallite sizes affected the constricted packing of crystallites and considerably decreased the moisture permeation, which reduced the hydrophilic behavior of the fiber. The crystallite sizes of the fiber may be increased or decreased depending on the source of the fiber and the extraction process, as reported by Cullity [57]. The high crystallinity index and low crystal size of the cellulosic fiber were found to be favorable factors for producing durable biocomposites [58].

3.5. Thermal Properties

The thermal stability of natural fibers is an important property that determines their suitability for different industrial applications and compatibility with polymer melt processing conditions. In order to evaluate whether the chemical treatment induced changes in the thermal stability of the fibers, a TGA was performed on the untreated, alkali-treated and cellulose fibers, as shown in Figure 4. The onset (T_{onset}) and the maximum (T_{max}) degradation temperatures of the samples are listed in Table 4.

Table 4. Thermal degradation temperatures and charred residue of *Ziziphus jujuba* fibers before and after different treatments (10 °C/min, under N₂).

Samples	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Charred Residue (%)
Untreated fiber	175	335	19.1
Alkali-treated fiber	215	360	8.1
Cellulose fiber	220	362	5.2

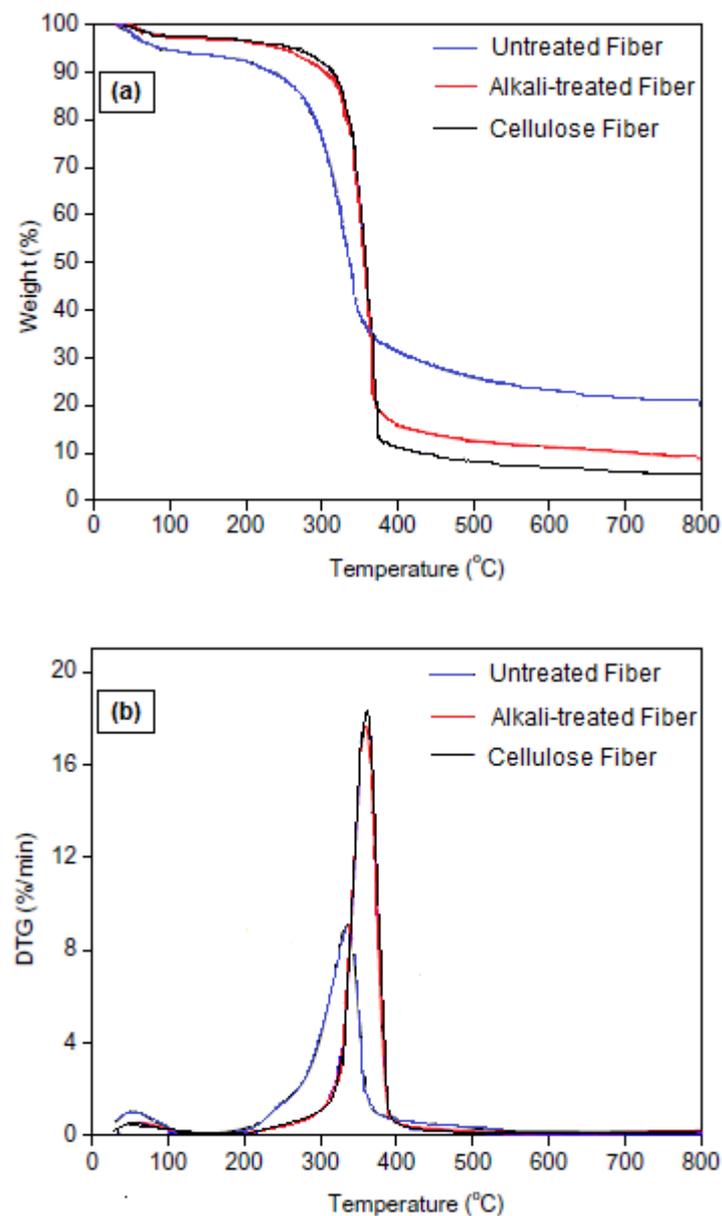


Figure 4. (a) TG and (b) DTG thermograms of the untreated, alkali-treated and cellulose fibers.

The difference in the thermal stability of lignocellulosic fibers can be attributed to some variation of the fiber chemical structure and related physical properties [58]. One can observe that the three fibers present some difference in weight loss below 100 °C, i.e., 6.8 wt.%, 3.9 wt.% and 3.1 wt.% for untreated, alkali-treated and cellulose fibers, respectively. This weight loss corresponds to the release of both moisture and bound water [59]. The thermal degradation of the other constituents occurs at different temperature ranges. Cellulose is more thermally resistant than hemicellulose because of the decarboxylation of the glycosidic linkages [60]; its degradation occurs between 300 °C and 420 °C, while hemicellulose degrades between 190 °C and 300 °C [60]. Lignin thermal degradation is a complex process that takes place over a wide temperature range between 200 °C and 600 °C, occurring in different steps due to its intricate structure with numerous branches of oxygen-based functional groups such as phenolics and aromatics [61]. Untreated fibers present thermal stability lower than the other two fibers due to the presence of hemicellulose in the fibers before treatment.

Chemically-treated fibers have one degradation stage, while untreated fibers visibly display two stages associated to the degradation of numerous components such as cellulose,

hemicellulose and lignin, which are usually renowned for their dissimilar degradation temperatures. The first stage appears in the DTG thermograms as a shoulder between 175 °C and 275 °C and the second one appears as a prominent peak between 275 °C and 375 °C. Therefore, the chemically treated fibers revealed higher onset decomposition at 215 °C and 220 °C for the alkali-treated and cellulose fibers, respectively, when compared to the raw fibers at 175 °C. This increase in the onset thermal degradation temperature is ascribed to the elimination of amorphous hemicellulose and lignin, known for their low decomposition temperatures. It is worth noting that the onset degradation temperature of cellulose fibers is influenced by the crystallinity index, degree of polymerization and hydrogen bond energy [62]. The thermal stability of the untreated *Ziziphus jujuba* fiber is relatively lower than the chemically treated fibers.

3.6. Morphological Analysis

As a next step, it was important to examine the surface morphology of *Ziziphus jujuba* fiber before and after different treatments. This approach will allow one to understand the distribution of various constituents present over the fiber surface. The SEM analysis was performed in the longitudinal direction at different magnifications, as shown in Figure 5.

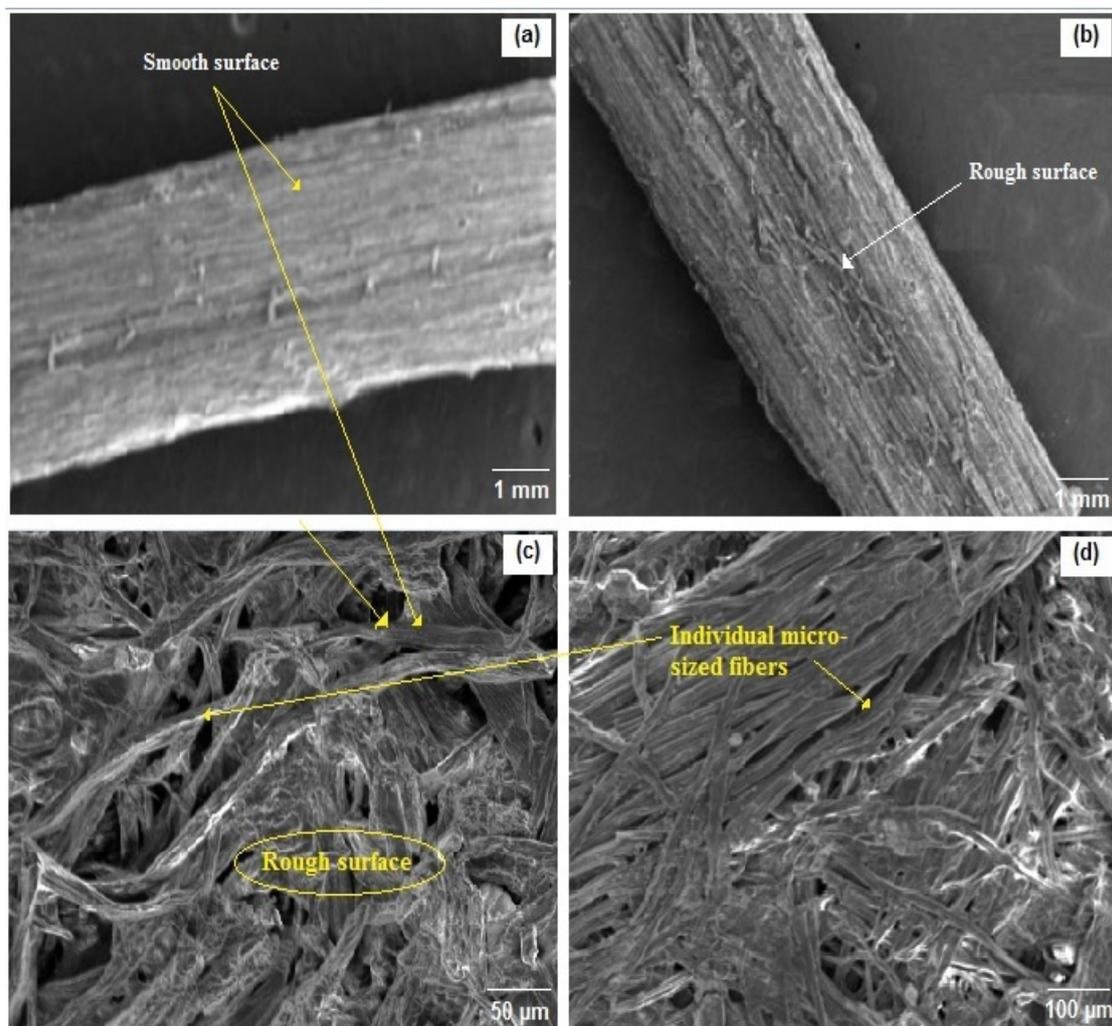


Figure 5. SEM micrographs of (a) untreated, (b) alkali-treated and (c,d) cellulose fibers.

As evidenced from SEM micrographs, the alkali and bleach treatments of the fibers induced some morphological changes as a result of the dissimilarity in the operational conditions.

Before any treatment, the cellulose chains are oriented and joined together by cement components (lignin and hemicellulose), forming thickly packed fiber bundles of a certain diameter with a complex structure. Significant magnification of 1 mm (Figure 5a,b) shows that the *Ziziphus jujuba* fiber is quite cylindrical, which grows the specific area and thus is nepotistic to the chemical processes. In addition, the raw fiber (Figure 5a) showed a partially smooth surface due to the deposition of a waxy layer on its outside [63]. Some discrete white-colored and undersized patches adhered on the surface of the fibers, which may be impurities or noncellulosic elements. The mechanical properties, and thus the interfacial union for biocomposites, are conditioned by the presence of these impurities. With partial elimination of some quantities of outer-layer components such as hemicellulose, lignin, wax and other impurities, many irregularities are present on the surface of the alkali-treated fibers, increasing their roughness texture compared to the raw fibers (Figure 5b). The increase in roughness is favorable for composite materials due to the enhanced adherence to the fiber with the matrix. An enhancement of flax/epoxy polymer interfacial adhesion by alkali treatment was reported by Yan et al. [64]. After NaOH treatment, a slight variation in the diameter of fiber bundles was observed as result of partial removal of lignin. Lignin is a component displaying binding ability in fibers and constituting a bridge link with cellulose, thus preserving its bundle-like morphology after NaOH treatment [65]. As presented in Figure 5c,d the bundles of cellulose are well divided into individual microsized fibers via consecutive elimination of lignin (binding material) and thus breaking the bond between them by bleaching treatment. These individual fibers exhibit an unaligned and random structure. They are entangled and superimposed, with uneven size. The length of the observed fibers (a few hundred μm) always remains much greater than their width (from 25 to 30 μm). The reactivity and the good mechanical adhesion with other polymeric materials could be favored by the presence of different sizes of cellulose fibrils [64].

4. Conclusions

In the present work, cellulose fibers were successfully extracted from a natural source, *Ziziphus jujuba*, using ultrasounds as an alternative energy source for alkali and bleaching treatments. Increasing cellulose while decreasing the hemicellulose and lignin content in the fibers validated the efficiency of the investigated chemical treatment. This was confirmed by the FTIR, where the disappearance of the characteristic bands of lignin and hemicellulose (characteristic band located at 1734 cm^{-1} attributed to the C=O stretching vibration of p-coumaric acids of lignin and/or hemicellulose). The characteristic bands were located at 1508 cm^{-1} (C=C of aromatic rings of lignin) and at 1236 cm^{-1} (C-O groups of methoxy of lignin). In addition, the purified cellulose fibers preserved the structure of cellulose I with nanometric size (10.12 nm), higher crystallinity (57.50%) and good thermal stability ($220\text{ }^{\circ}\text{C}$). Based on the morphological analysis, it can be concluded that the *Ziziphus jujuba* fibers were well divided into individual microsized fibers with random structures and have the advantage of retaining a crystalline (useful for strength) and amorphous structure (interesting for chemical reactivity). The present results reveal the great potential of such cellulose-based fibers as fillers for the development of a new generation of sustainable biocomposites with biodegradable character. Cellulose fibers from *Ziziphus jujuba* could be also modified through grafting phosphorous compounds, and serve for the development of flame-retardant biobased composites.

Author Contributions: Conceptualization, A.A. and H.S.; methodology, A.A. and H.S.; software, A.A.; validation, A.A. and H.S.; formal analysis, F.L. and A.A.; investigation, A.A.; resources, A.A.; data curation, A.A.; writing—original draft preparation, A.A. and H.S.; writing—review and editing, F.L., A.T. and P.D.; visualization, F.L. and A.A.; supervision, H.S.; project administration, H.S.; funding acquisition, H.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Informed consent was obtained from all subjects involved in the study.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: The authors gratefully acknowledge DGRSDT (la Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique, Algérie) for its support in this work.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Siva, R.; Valarmathi, T.N.; Palanikumar, K.; Samrot, A.V. Study on a novel natural cellulosic fiber from *Kigelia africana* fruit: Characterization and analysis. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *244*, 116494. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Ramesh, M.; Palanikumar, K.; Reddy, H.K. Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *79*, 558–584. [[CrossRef](#)]
3. Ding, L.; Han, X.; Cao, L.; Chen, Y.; Ling, Z.; Han, J.; He, S.; Jiang, S. Characterization of natural fiber from manau rattan (*Calamus manan*) as a potential reinforcement for polymer-based composites. *J. Bioresour. Bioprod.* **2022**, *7*, 190–200. [[CrossRef](#)]
4. Satha, H.; Kouadri, I.; Benachour, D. Thermal, Structural and Morphological Studies of Cellulose and Cellulose Nanofibers Extracted from Bitter Watermelon of the Cucurbitaceae Family. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 1914–1920. [[CrossRef](#)]
5. Du, H.; Liu, W.; Zhang, M.; Si, C.; Zhang, X.; Li, B. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *209*, 130–144. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Asif, M.; Ahmed, D.; Ahmad, N.; Qama, M.T.; Alruwaili, N.K.; Bukhari, S.N.A. Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from *Lagenaria Siceraria* fruit pedicles. *Polymers* **2022**, *14*, 1867. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Khandanlou, R.; Ngoh, G.C.; Chong, W.T. Feasibility Study and Structural Analysis of Cellulose Isolated from Rice Husk: Microwave Irradiation, Optimization, and Treatment Process Scheme. *BioResources* **2016**, *11*, 5751–5766. [[CrossRef](#)]
8. Melikoğlu, A.Y.; Bilek, S.E.; Cesur, S. Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *215*, 330–337. [[CrossRef](#)]
9. Sai Prasanna, N.; Mitra, J. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Cucumis sativus* peels. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *247*, 116706. [[CrossRef](#)]
10. Wang, J.; Han, X.; Zhang, C.; Liu, K.; Duan, G. Source of Nanocellulose and Its Application in Nanocomposite Packaging Material: A Review. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 3158. [[CrossRef](#)]
11. Han, X.; Ding, L.; Tian, Z.; Song, Y.; Xiong, R.; Zhang, C.; Han, J.; Jiang, S. Potential new material for optical fiber: Preparation and characterization of transparent fiber based on natural cellulosic fiber and epoxy. *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**, *224*, 1236–1243. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Reshmy, R.; Philip, E.; Paul, S.A.; Madhavan, A.; Sindhu, R.; Binod, P.; Pandey, A.; Sirohi, R. Nanocellulose-based products for sustainable applications—recent trends and possibilities. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2020**, *19*, 779–806. [[CrossRef](#)]
13. Adeli, M.; Samavati, V. Studies on the steady shear flow behavior and chemical properties of water-soluble polysaccharide from *Ziziphus lotus* fruit. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *72*, 580–587. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Basyony, M.M.; Elsheikh, H.A.; Abdel Salam, H.S.; Mohamed, K.I.; Zedan, A.H. Utilization of *Ziziphus spina-christi* leaves as a natural growth promoter in rabbit's rations. *EJRS* **2017**, *27*, 427–446. [[CrossRef](#)]
15. Hassainia, A.; Satha, H.; Boufi, S. Chitin from *Agaricus bisporus*: Extraction and characterization. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *117*, 1334–1342. [[CrossRef](#)]
16. Hassainia, A.; Satha, H.; Boufi, S. Two Routes to Produce Chitosan from *Agaricus bisporus*. *J. Renew. Mater.* **2020**, *8*, 101–111. [[CrossRef](#)]
17. Kouadri, I.; Satha, H. Extraction and characterization of cellulose and cellulose nanofibers from *Citrullus colocynthis* seeds. *Ind Crops Prod.* **2018**, *124*, 787–796. [[CrossRef](#)]
18. Bouregghda, Y.; Satha, H.; Bendebane, F. Chitin–Glucan Complex from *Pleurotus ostreatus* Mushroom: Physicochemical Characterization and Comparison of Extraction Methods. *J. Waste Biomass Valorization* **2021**, *12*, 6139–6153. [[CrossRef](#)]
19. Sluiter, A. *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP)*; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, USA, 2011.
20. Segal, L.; Creely, L.; Martin, A.E.; Conrad, M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Text. Res. J.* **1958**, *29*, 786–794. [[CrossRef](#)]
21. Makhoulouf, A.; Layachi, A.; Kouadri, I.; Belaadi, A.; Satha, H. Structural study and thermal behavior of composites: Polyamide 66/glass fibers: The reinforcement ration effect on the kinetics of crystallization. *J. Compos. Mater.* **2020**, *54*, 1467–1481. [[CrossRef](#)]
22. Maepa, C.E.; Jayaramudu, J.; Okonkwo, J.O.; Ray, S.S.; Sadiku, E.R.; Ramontja, J. Extraction and characterization of natural cellulose fibers from maize tassel. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2015**, *20*, 99–109. [[CrossRef](#)]
23. Zhao, G.; Du, J.; Chen, W.; Pan, M.; Chen, D. Preparation and thermostability of cellulose nanocrystals and nanofibrils from two sources of biomass: Rice straw and poplar wood. *Cellulose* **2019**, *26*, 8625–8643. [[CrossRef](#)]
24. Fareez, I.M.; Ibrahim, N.A.; Yaacob, W.; Razali, N.A.M.; Jasni, A.H.; Aziz, F.A. Characteristics of cellulose extracted from *Josapine* pineapple leaf fibre after alkali treatment followed by extensive bleaching. *Cellulose* **2018**, *25*, 4407–4421. [[CrossRef](#)]

25. Yue, Y.; Han, J.; Han, G.; Aita, G.M.; Wu, Q. Cellulose fibers isolated from energycane bagasse using alkaline and sodium chlorite treatments: Structural, chemical and thermal properties. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *76*, 355–363. [[CrossRef](#)]
26. Sarikanat, M.; Seki, Y.; Sever, K.; Durmuskahya, C. Determination of properties of *Althaea officinalis* L. (Marshmallow) fibers as a potential plant fiber in polymeric composite materials. *Compos. B. Eng.* **2014**, *57*, 180–186. [[CrossRef](#)]
27. Senthamaraikannan, P.; Saravanakumar, S.S.; Arthanarieswaran, V.P.; Sugumaran, P. Physicochemical properties of new cellulosic fibers from bark of *Acacia planifrons*. *Int. J. Polym. Anal. Char.* **2016**, *21*, 207–213. [[CrossRef](#)]
28. Tanpichai, S.; Witayakran, S. All-cellulose composite laminates prepared from pineapple leaf fibers treated with steam explosion and alkaline treatment. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2017**, *36*, 1146–1155. [[CrossRef](#)]
29. Vijay, R.; Manoharan, S.; Arjun, S.; Vinod, A.; Singaravelu, D.L. Characterization of silane-treated and untreated natural fibers from stem of *Leucasaspera*. *J. Nat. Fibers* **2020**, *18*, 1–17.
30. Vinod, A.; Vijay, R.; Lenin Singaravelu, D.; Sanjay, M.R.; Siengchin, S.; Moure, M.M. Characterization of untreated and alkali treated natural fibers extracted from the stem of *Catharanthusroseus*. *Mater. Res. Express.* **2019**, *6*, 085406. [[CrossRef](#)]
31. Khan, A.; Vijay, R.; Singaravelu, D.L.; Sanjay, M.R.; Siengchin, S.; Verpoort, F.; Alamry, K.A.; Asiri, A.M. Extraction and characterization of natural fiber from eleusine indica grass as reinforcement of sustainable fiber-reinforced polymer composites. *J. Nat. Fibers* **2019**, *18*, 1–9. [[CrossRef](#)]
32. Balaji, A.N.; Nagarajan, K.J. Characterization of alkali treated and untreated new cellulosic fiber from Saharan Aloe vera cactus leaves. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *174*, 200–208.
33. Reddy, K.O.; Ashok, B.; Reddy, K.R.N.; Feng, Y.E.; Zhang, J.; Rajulu, A.V. Extraction and characterization of novel lignocellulosic fibers from *Thespesia lampas* plant. *Int. J. Polym. Anal. Char.* **2014**, *19*, 48–61. [[CrossRef](#)]
34. Suryanto, H.; Marsyahyo, E.; Irawan, Y.S.; Soenoko, R. Morphology, structure, and mechanical properties of natural cellulose fiber from mending grass (*Fimbristylisglobulosa*). *J. Nat. Fibers* **2014**, *11*, 333–351. [[CrossRef](#)]
35. Fiore, V.; Scalici, T.; Valenza, A. Characterization of a new natural fiber from *Arundodonax* L. as potential reinforcement of polymer composites. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *106*, 77–83. [[CrossRef](#)]
36. Raja, K.; Prabu, B.; Ganeshan, P.; Chandra Sekar, V.S.; NagarajaGanesh, B. Characterization studies of natural cellulosic fibers extracted from shwetark stem. *J. Nat. Fibers* **2020**, *18*, 1–14. [[CrossRef](#)]
37. Ganapathy, T.; Sathiskumar, R.; Senthamaraikannan, P.; Saravanakumar, S.S.; Khan, A. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fibres extracted from the aerial roots of banyan tree. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *138*, 573–581. [[CrossRef](#)]
38. Manimaran, P.; Saravanan, S.P.; Sanjay, M.R.; Siengchin, S.; Jawaid, M.; Khan, A. Characterization of new cellulosic fiber: *Dracaena reflexa* as a reinforcement for polymer composite structures. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8*, 1952–1963. [[CrossRef](#)]
39. Moshi, A.A.M.; Ravindran, D.; Bharathi, S.R.S.; Indran, S.; Saravanakumar, S.S.; Liu, Y. Characterization of a new cellulosic natural fiber extracted from the root of *Ficus religiosa* tree. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *142*, 212–221. [[CrossRef](#)]
40. Kommula, V.P.; Reddy, K.O.; Shukla, M.; Marwala, T.; Reddy, E.V.S.; Rajulu, A.V. Extraction, modification, and characterization of natural ligno-cellulosic fiber strands from napier grass. *Int. J. Polym. Anal. Char.* **2016**, *21*, 18–28. [[CrossRef](#)]
41. Palacios Hinestroza, H.; Hernandez Diaz, J.A.; Esquivel Alfaro, M.; Toriz, G.; Rojas, O.J.; Sulbaran-Rangel, B.C. Isolation and Characterization of Nanofibrillar Cellulose from *Agave tequilana* Weber Bagasse. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *2019*, 1342547. [[CrossRef](#)]
42. Kozłowski, R.; Władyska-Przybylak, M. Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 446–453. [[CrossRef](#)]
43. Porras, A.; Maranon, A.; Ashcroft, I.A. Characterization of a novel natural cellulose fabric from *Manicariasaccifera* palm as possible reinforcement of composite materials. *Compos. B. Eng.* **2015**, *74*, 66–73. [[CrossRef](#)]
44. Jothibasu, S.; Mohanamurugan, S.; Vinod, A. Influence of chemical treatments on the mechanical characteristics of areca sheath flax fibres based epoxy composites. *J. Chem.* **2018**, *11*, 1255–1262.
45. Kouadri, I.; Layachi, A.; Makhlouf, A.; Satha, H. Optimization of extraction process and characterization of water-soluble polysaccharide (Galactomannan) from Algerian biomass; *Citrullus colocynthis* seeds. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2018**, *23*, 362–375. [[CrossRef](#)]
46. Khenblouche, A.; Bechki, D.; Gouamid, M.; Charradi, K.; Segni, L.; Hadjadj, M.; Boughali, S. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from *Retamaraetam* stems. *Polímeros.* **2019**, *29*, 1–8. [[CrossRef](#)]
47. Amior, A.; Kouadri, I.; Makhlouf, A.; Satha, H. Extraction process of Galactomannan from Algerian biomass; optimization and physico-chemical analysis. In Proceedings of the Fifth International Conference on Biobased Materials and Composites: ICBMC, Monastir, Tunisia, 17–20 March 2019.
48. Mohamed, N.A.N.; Jai, J. Response surface methodology for optimization of cellulose extraction from banana stem using NaOH-EDTA for pulp and paper making. *Heliyon* **2022**, *8*, e09114. [[CrossRef](#)]
49. Tanpichai, S.; Mekcham, S.; Kongwittaya, C.; Kiwijaroun, W.; Thongdonsun, K.; Thongdeelerd, C.; Boonmahitthisud, A. Extraction of Nanofibrillated Cellulose from Water Hyacinth Using a High Speed Homogenizer. *J. Nat. Fibers* **2021**, *19*, 5676–5696. [[CrossRef](#)]
50. Rohadi, T.N.T.; Ridzuan, M.J.M.; Majid, M.S.A.; Khasri, A.; Sulaiman, M.H.J. *Mater. Res. Technol.* **2020**, *9*, 15057–15071.
51. Johar, N.; Ahmad, I.; Dufresne, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Ind. Crops Prod.* **2012**, *37*, 93–99. [[CrossRef](#)]
52. Saravanakumar, S.S.; Kumaravel, A.; Nagarajan, T.; Moorthy, I.G. Investigation of physico-chemical properties of alkali-treated *Prosopis juliflora* fibers. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2014**, *19*, 309–317. [[CrossRef](#)]

53. Senthamaraikannan, P.; Kathiresan, M. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fiber from *Coccinia grandis* L. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *186*, 332–343. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
54. Yue, Y.; Han, J.; Han, G.; Zhang, Q.; French, A.D.; Wu, Q. Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification process: Morphology, crystallinity and percentage estimation. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *133*, 438–447. [[CrossRef](#)]
55. Ciftci, D.; Flores, R.A.; Saldaña, M.D.A. Cellulose fiber isolation and characterization from sweet blue lupin hull and canola straw. *J. Environ. Polym. Degrad.* **2018**, *26*, 2773–2781. [[CrossRef](#)]
56. Bharathiraja, B.; Sudharsanaa, T.; Bharghavi, A.; Sowmeya, G.S.; Balaram, G. Insights on lignocellulosic pretreatments for biofuel production—SEM and reduction of lignin analysis. *Int. J. ChemTech Res.* **2014**, *6*, 4334–4444.
57. Cullity, B.D. *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed.; Addison–Wesley: New York, NY, USA, 1978.
58. NagarajaGanesh, B.; Ganeshan, P.; Ramshankar, P.; Raja, K. Assessment of natural cellulose fibers derived from *Senna auriculata* for making light weight industrial biocomposites. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *139*, 111546. [[CrossRef](#)]
59. Tanpichai, S.; Witayakran, S.; Srimarut, Y.; Woraprayote, W.; Malila, Y. Porosity, density and mechanical properties of the paper of steam exploded bamboo microfibrils controlled by nanofibrillated cellulose. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8*, 3612–3622. [[CrossRef](#)]
60. Khawas, P.; Deka, S.C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *137*, 608–616. [[CrossRef](#)]
61. Brebu, M.; Vasile, C. Thermal degradation of lignin—A review. *Cellul. Chem. Technol.* **2010**, *44*, 353–363.
62. Mouhoubi, S.; Bourahli, M.E.H.; Osmani, H.; Abdeslam, S. Effect of alkali treatment on alfa fibers behavior. *J. Nat. Fibers* **2017**, *14*, 239–249. [[CrossRef](#)]
63. Yan, L.; Chouw, N.; Yuan, X.J. Experimental Investigation and Analysis of Mercerized and Citric Acid Surface Treated Bamboo Fiber Reinforced Composite. *Reinf. Plast. Compos.* **2012**, *31*, 425–437. [[CrossRef](#)]
64. Kargarzadeh, H.; Ahmad, I.; Abdullah, I.; Dufresne, A.; Zainudin, S.Y.; Sheltami, R.M. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose* **2012**, *19*, 855–866. [[CrossRef](#)]
65. Ouarhim, W.; Essabir, H.; Bensalah, M.; Zari, N.; Bouhfid, R. Structural laminated hybrid composites based on raffia and glass fibers: Effect of alkali treatment, mechanical and thermal properties. *Compos. B* **2018**, *154*, 128–137. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Article

Photocured Composite Films with Microfibrillated Cellulose: A Study of Water Vapor Permeability

Aicha Amior¹, Hamid Satha¹, Alessandra Vitale^{2,3} , Roberta Bongiovanni^{2,3}  and Sara Dalle Vacche^{2,3,*} ¹ Laboratoire LSPN, Université 8 mai 1945 Guelma, BP 401, Guelma 24000, Algeria² Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy³ INSTM—Politecnico di Torino Research Unit, 50121 Firenze, Italy

* Correspondence: sara.dallevacche@polito.it

Abstract: Photocuring is a crosslinking process, widely employed to produce polymers in the form of film. As it is an environmentally friendly process, it is particularly interesting for the preparation of sustainable materials and composites. In this work, composite self-standing films were obtained combining microfibrillated cellulose (MFC) and photocured matrices. To understand the influence of the polarity and surface tension of the matrix on the properties of the composite, poly(ethylene glycol) diacrylate was selected as a hydrophilic matrix and soybean oil epoxidized acrylate as a hydrophobic matrix. Furthermore, the weight fraction of MFC also varied. The conversion and rate of the curing reaction, and the water vapor permeability were studied and discussed in the light of the morphology and composition of the composites.

Keywords: photoinduced curing; photopolymerization; biobased composites; microfibrillated cellulose; poly (ethylene glycol) diacrylate; soybean oil epoxidized acrylate



Citation: Amior, A.; Satha, H.; Vitale, A.; Bongiovanni, R.; Dalle Vacche, S. Photocured Composite Films with Microfibrillated Cellulose: A Study of Water Vapor Permeability. *Coatings* **2023**, *13*, 297. <https://doi.org/10.3390/coatings13020297>

Academic Editor: Esther Rebollar

Received: 21 December 2022

Revised: 18 January 2023

Accepted: 22 January 2023

Published: 28 January 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Cellulose is the most abundant biopolymer on earth. Wood, herbaceous plants, algae and even bacteria can be sources of cellulose. Microfibrillated cellulose (MFC) is extracted from lignocellulosic biomass with chemical, enzymatic and/or mechanical defibrillation processes, and can be used as a filler for making composites. Cellulose composites with either thermoplastic or thermosetting polymer matrices are usually produced through thermal processes that are both time and energy intensive [1]. For increasing the sustainability of biobased materials, the use of environmentally friendly processes is preferable. Photoinduced curing is a green technology that combines low energy requirements and high reaction rates at room temperature, no need for solvents and low volatile organic compounds (VOC) emissions, and facile spatial and temporal control [2,3]. Free radical photopolymerization of multifunctional (meth)acrylic monomers is the most widely used photoinduced curing process both for common applications (e.g., adhesives and coating industry) and for advanced technologies (microelectronics and optoelectronics, holographic data storage, microlithography and nanolithography, etc.). However, it has the important drawback of being inhibited by oxygen; thus, requiring strategies for minimizing its presence, such as inert atmospheres or oxygen scavengers [4]. Cationic photopolymerization, mostly used to cure epoxy-based precursors, offers some distinct advantages compared to the free radical photopolymerization of (meth)acrylates, namely it is insensitive to oxygen inhibition, the monomers have low volatility and low toxicity, and the polymerization proceeds also after ceasing the illumination [5]. However, the strong acid resulting from the cationic photoinitiation step was found to undergo an undesired side reaction with MFC, hindering the advancement of the reaction and decreasing the thermal resistance of the cellulosic fibers [6,7].

The present work aims to investigate the properties, and particularly the barrier against water vapor, of photocured composites prepared in the form of self-standing films combining acrylic resins and MFC. Interfacial interactions are known to play an important role in polymer composites and nanocomposites; even when the morphologies and dispersion states of the composites are similar, different interfacial interactions strongly influence the physical and functional properties [8]. As the surface of cellulose is polar and hydrophilic, cellulose fibers are more easily combined with polar and hydrophilic monomers or polymers. While water-soluble monomers could directly be mixed with the aqueous nanocellulose suspension and were successfully used in combination with nanocellulose to obtain photocured hydrogels [9–11] and membranes [12], the poor compatibility with nonpolar, hydrophobic solvents and polymer matrices may lead to aggregation of the microfibrils during the fabrication of composites. Different strategies have been developed to overcome this challenge, including, e.g., surface modification of the cellulose fibrils, solvent-assisted mixing processes, preform impregnation, emulsification, or 3D printing. A recent review gives a very good overview of photocured composites with nanocellulose prepared through different procedures [13]. Particularly, a solvent-assisted preform impregnation process [14,15] was proposed to fabricate composite films based on thermally or photo curable nonpolar precursors. Although the use of solvent in the impregnation step lessens one of the advantages of photopolymerization, i.e., being a solventless process, this allowed the preparation of composites containing high weight fractions of MFC, avoiding aggregation of the filler. In this way, acrylate and methacrylate monomers were photopolymerized inside an ethanol-swollen bacterial cellulose nanofiber network, obtaining collagen-like materials [16], and photocured cardanol methacrylate-based composites containing up to 45 wt.% of MFC were obtained by impregnation of preforms where water was exchanged with acetone [17]. Alternatively, dried preforms were impregnated with photocurable resins under reduced pressures (0.01–0.02 MPa) for 24 h, obtaining cellulose contents of up to 70 wt.% [18,19].

In this work, to understand the effect of the polarity of the matrix on the properties of composites prepared through the solvent-assisted preform impregnation process, poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) was selected as a hydrophilic matrix and soybean oil epoxidized acrylate (SOEA) as a hydrophobic matrix. The effect of the type of matrix and of the preparation process conditions on the morphology, physical properties and water vapor permeability of the composites was studied.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Poly(ethylene glycol) diacrylate with $M_n = 250$ g/mol (PEGDA), soybean oil epoxidized acrylate (SOEA), and acetone ($\geq 99.5\%$), were supplied by Sigma-Aldrich S.r.l. (Milano, Italy). The chemical structures of the monomers are depicted in Figure 1. The radical photoinitiator (PI) was 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (Darocur 1173, BASF, Ludwigshafen, Germany), a Norrish Type I photoinitiator that, when irradiated with UV light, undergoes homolytic cleavage yielding two carbon-centered radicals.

Wood-derived microfibrillated cellulose (MFC) Exilva F 01-V, in the form of a 10% paste (10 wt.% solid in water), was kindly donated by Borregaard (Sarpsborg, Norway). According to the characterization performed by Berglund and coworkers [20,21], it consists of an entangled network of fibrils having widths ranging from 20 nm to 1 μm , and lengths of approximately 5 to 40 μm , with a small fraction of micrometer-sized fibrils with a lower aspect-ratio.

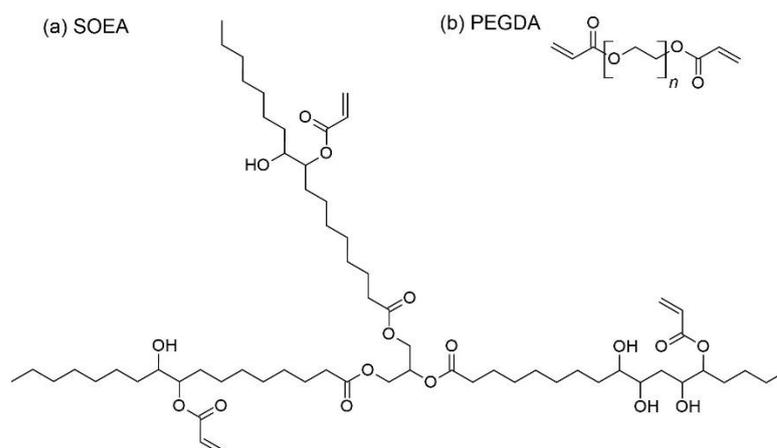


Figure 1. Structures of (a) SOEA and (b) PEGDA.

2.2. Preparation of the Photocurable Resins and Composites

The photocurable resins were prepared by adding the radical photoinitiator (PI) at a 3 wt.% concentration into PEGDA or SOEA and mixing for 5 min over a magnetic stirrer (AREX Hot Plate Stirrer, VELP Scientifica, Usmate (MB), Italy). To prepare the composite films, a MFC suspension with a solid content of 0.75 wt.% was prepared from the 10 wt.% MFC paste by dispersing it in deionized water using a high shear homogenizer (Ultraturrax T10, IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany) at about 20k rpm, for 5 min. The MFC suspension was filtered using a Büchner funnel connected to vacuum and fitted with a 47 mm diameter Durapore® membrane filter (hydrophilic PVDF, 0.65 µm pore size by Merck Millipore, Darmstadt, Germany). After filtration, the wet preforms of MFC formed on the filter were transferred to an acetone bath. The exchange of water with acetone was performed over 24 h, during which the solvent was refreshed twice. For the impregnation of the preforms, the photocurable resins were diluted with acetone to obtain solutions containing either 15 wt.% or 7 wt.% of resin. The impregnation was carried out for 3 h, placing the preforms in a bath containing the selected photocurable resin solution, in the dark to prevent any reaction. Finally, the impregnated preforms were removed from the bath, and the solvent was evaporated at room temperature under vacuum for about 10 min, obtaining the uncured composites, which were stored at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the dark until further use.

As a reference for the permeability measurements, a sheet of MFC was prepared by casting the diluted MFC solution followed by the evaporation of water.

2.3. Photoinduced Curing of the Composites

The composites, in the form of self-standing films, were cured by exposure to UV light, using a 5000-EC UV flood lamp system (Dymax Corporation, Torrington, CT, USA) equipped with a medium intensity mercury bulb (320–390 nm). The UV intensity was checked by means of a UV Power Puck II radiometer (EIT, LLC., Leesburg, VA, USA) and was fixed at $101 \pm 1\text{ mW/cm}^{-2}$ UVA + $84 \pm 1\text{ mW/cm}^{-2}$ UVV by tuning the distance between the specimen and the light source. As the photoinduced polymerization of acrylates via a radical mechanism is inhibited by oxygen, the curing was performed under inert atmosphere. To this aim, the specimens were placed in a chamber with a quartz window fitted inside the lamp system and connected with a nitrogen flow. The irradiation was carried out by turning the sample upside down at given intervals to have homogeneous irradiation on the two sides.

2.4. Characterization Methods

The morphological observation of the surface of the composites was performed with a ZEISS SUPRA 40 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) equipped with a

Gemini column (Carl Zeiss S.p.A., Milano, Italy), with an acceleration voltage of 3 kV. Prior to imaging, the samples were coated with platinum to prevent charging.

The weight fractions of resin and MFC in the composites were estimated gravimetrically, from the actual weight and concentration of the MFC suspension used for preparing each preform, and the weight of the composite measured after solvent evaporation.

In order to follow the advancement of the curing reaction, the composites were analyzed after given irradiation times by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in attenuated total reflectance (ATR) mode with a Nicolet iS50 spectrometer (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) fitted with an ATR-Smart Orbit accessory with a diamond crystal. The spectra were taken in the 525–4000 cm^{-1} range, with 32 scans per spectrum and a resolution of 4 cm^{-1} .

The conversion of double bonds was calculated from FTIR spectra using Equation (1):

$$\alpha_{t=x} = 1 - \frac{(A/A^R)_{t=x}}{(A/A^R)_{t=0}} \quad (1)$$

where A^R is the absorbance of a reference peak (i.e., a peak that is not supposed to change during the curing reaction), and A is the absorbance corresponding to the monitored functional group. A^R was taken as the area of the peak in the 1780–1680 cm^{-1} region corresponding to the C=O bonds, and A was estimated as the area of the peak centered at 809 cm^{-1} , characteristic of the C=CH₂ twisting vibration in the acrylate group.

Differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a DSC 204 F1 Phoenix[®] instrument (NETZSCH-Gerätebau GmbH Italia, Verona, Italy) under N₂ flux, with a heating-cooling-heating cycle between –60 and 150 °C with a heating/cooling rate of 20 °C/min.

The thermogravimetric analysis was performed with a TG 209 F1 Libra[®] thermomicrobalance (NETZSCH-Gerätebau GmbH Italia, Verona, Italy), under N₂ flux from 30 to 800 °C at 20 °C/min.

Tensile tests were performed at room temperature on samples having width of 8 mm and initial length between clamps (gauge length) of 25 mm, using an INSTRON 3366 electromechanical universal testing system (UTS) equipped with a 10 kN load cell (ITW Test and Measurement Italia S.r.l., Instron CEAST Division, Pianezza (TO), Italy). A constant cross-head displacement rate of 5 mm/min was applied while stress (calculated from the machine-recorded force and the initial cross-section of the specimens) and strain (the relative displacement based on initial gauge length) were measured. The Young's modulus E was calculated as the slope of the initial linear part of stress–strain curves. Three specimens were tested for each type of composite.

For the water vapor permeability measurements, the composite specimens were inserted into an aluminum surface reducer with an exposed area of 2.01 cm^2 . The thickness of the specimens was measured using a micrometer, averaging three measurements per sample. The water vapor permeability was assessed with a MultiPerm permeability analyzer (ExtraSolution produced by PermTech, PermTech S.r.l., Pieve Fosciana (LU), Italy), which measures and records the instantaneous water vapor transmission rate (WVTR), i.e., the flux of water vapor transported per unit of time through the surface of the tested film, having the units [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$]. The permeability values were directly calculated by the instrument's software (MultiPerm-ExtraSolution[®]) from the WVTR, the water vapor partial pressure gradient across the test specimen at the given relative humidity (ΔP) and the thickness (t) of the samples using Equation (2); the units of permeability were [$(\text{g} \cdot \text{mm})/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{mmHg})$] and were omitted in the text for better readability.

$$P = \frac{WVTR \cdot t}{\Delta P} \quad (2)$$

The upper limit for the measuring range of the instrument, when using the surface reducer, is WVTR = 2000; thus, the upper permeability value that can be measured depends on the relative humidity (RH) and on the thickness of the specimen. The composites were

analyzed at $T = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ and RH ranging from 10% to 90%, and at each condition, the WVTR was considered to have reached a steady state when its instantaneous value did not differ more than 0.5% from its average value over more than 100 measurement points.

3. Results

As duly described in the experimental section, wet preforms of MFC were prepared on a filter and transferred to an acetone bath to exchange water with acetone. They were impregnated with the photocurable resins diluted with acetone. After solvent evaporation, the resulting composites were cured under UV light and flexible self-standing films were obtained. The naming codes used throughout the discussion to identify the composites, the concentration of the monomers in the acetone solution used to impregnate the preforms, the resulting compositions (expressed as final weight percent of dry MFC in the composite: MFC wt.%) and thicknesses of the composites are summarized in Table 1.

Table 1. Sample descriptions: monomer type and concentration, final MFC concentration, and film thickness.

Code	Monomer	Impregnating Solution (wt.% of Monomer)	MFC (wt.%)	Thickness (μm)
PEGDA-MFC-L	PEGDA	15	44 ± 1	91 ± 3
PEGDA-MFC-H	PEGDA	7	70 ± 1	70 ± 4
SOEA-MFC-L	SOEA	15	44 ± 4	105 ± 2
SOEA-MFC-H	SOEA	7	66 ± 5	85 ± 3

Depending on the impregnating solution, either 15 wt.% or 7 wt.% of resin in acetone, the composites obtained have different filler contents and are labelled with the final letter L and H, respectively, to indicate low and high cellulose weight fraction. As expected, there was no significant difference between the compositions obtained by varying the monomer when the same concentration was used for the impregnation of the preforms. With both monomers, when the concentration of the impregnating solution was reduced (samples H), the final weight fraction of the MFC in the composites was higher, as may be expected. At the same time, the thickness of the films decreased. The compositions of the SOEA based composites obtained for each given concentration of the impregnating solution showed a somewhat higher variability than for PEGDA-based composites.

Images of the cured composite films are shown in Figure 2. For both PEGDA and SOEA, the composites with the lower MFC wt.% were relatively transparent, although slightly hazy due to diffusive effects of the texture formed by the MFC at the surface. Those with the higher MFC wt.% instead were opaque. This was deemed to be the result of a higher porosity for the composites impregnated using the less concentrated monomer solutions. A possible explanation is that when the solvent evaporates rapidly, the tridimensional structure formed by the microfibrils in the preform does not have the time to adapt and fill the remaining voids; thus, a larger amount of evaporated solvent leads to higher porosity.

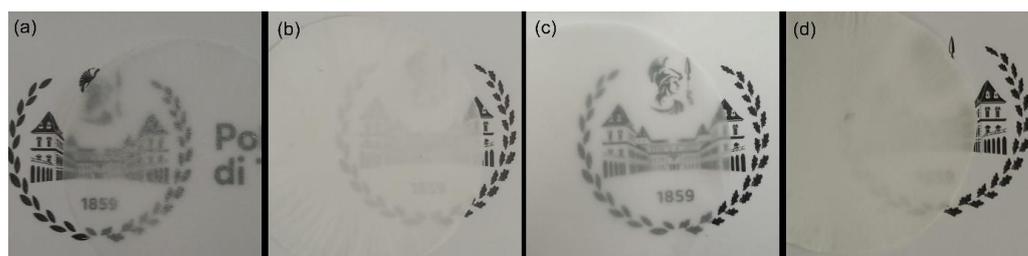


Figure 2. Photos of composites: (a) PEGDA-MFC-L, (b) PEGDA-MFC-H, (c) SOEA-MFC-L, and (d) SOEA-MFC-H.

FESEM images of the surfaces of the composites (Figure 3) show the structure of the microfibril network, and the impregnating polymer. Clearly, the composites impregnated with the less concentrated solutions, which have a higher MFC content, show a structure with large pores at the surface. On the other hand, the composites impregnated with the more concentrated resin solutions show more compact structures. It also appears that the microfibrils form a tighter network in the PEGDA-MFC-L composite than in the SOEA-MFC-L composite.

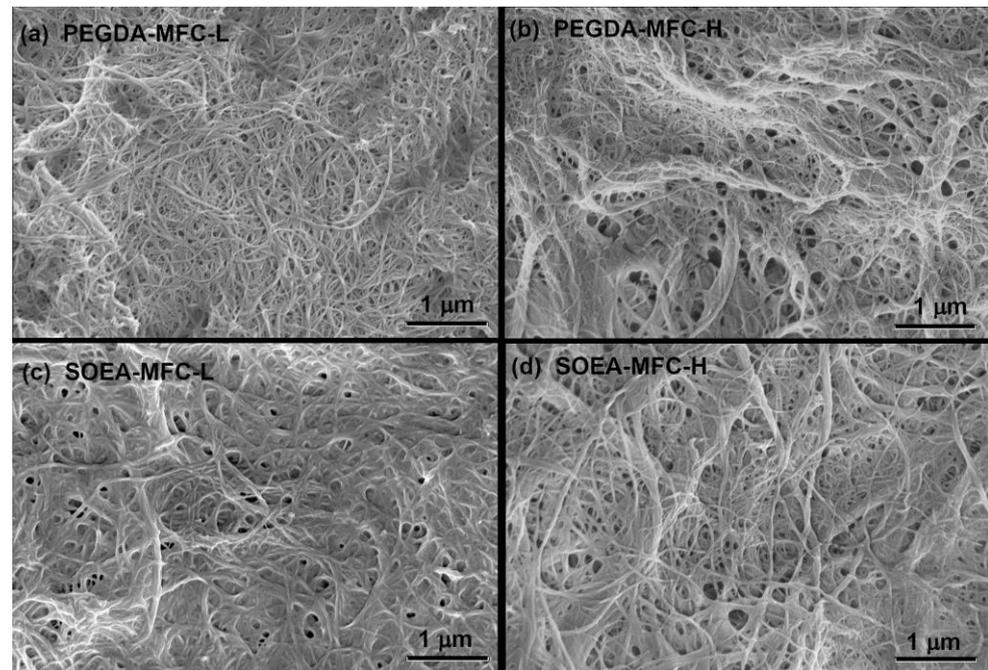


Figure 3. FESEM images of (a) PEGDA-MFC-L, (b) PEGDA-MFC-H, (c) SOEA-MFC-L, and (d) SOEA-MFC-H.

The FTIR spectra of the composites before and after the given irradiation intervals (of 5 to 15 s each) are shown in Figure 4. The total irradiation time was 60 s per side for PEGDA-based composites and 120 s per side for SOEA-based composites.

A broad stretching band appeared in the $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ region corresponding to O–H stretching vibrations, due to the hydroxyl groups present in the chemical structures of both cellulose and SOEA. Characteristic vibrations of alkyl chains were found in the $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ region, where two intense peaks at 2924 and 2854 cm^{-1} correspond to methylene asymmetric and symmetric C–H stretching, with the shoulders at 2954 and 2870 cm^{-1} assigned to methyl symmetric and asymmetric C–H stretching [22,23].

The acrylate groups of the PEGDA and SOEA monomers were identified in the uncured composites by the following characteristic features: a double peak at 1636 and 1618 cm^{-1} , corresponding to the C=C stretching vibration, a peak at 809 cm^{-1} characteristic of the C=CH₂ twisting vibration, and the stretching vibration of the C=O bond close to the unsaturation appearing as a peak centered at 1722 cm^{-1} . The stretching vibration of the C=O bonds in the glycerol unit of SOEA, which do not have neighboring unsaturation, gave rise to a peak at 1740 cm^{-1} , overlapping with the peak at 1722 cm^{-1} . A weak and broad peak centered at 1639 cm^{-1} , overlapping with the C=C stretching vibrations, was assigned to water bound to the cellulose fibrils. In the fingerprint region, intense bands in the $1150\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ range were attributed to the C–O stretching of the pyranose ring skeletal vibration, and the peak at 896 cm^{-1} to the β -glycosidic bond vibration in the cellulose fibrils.

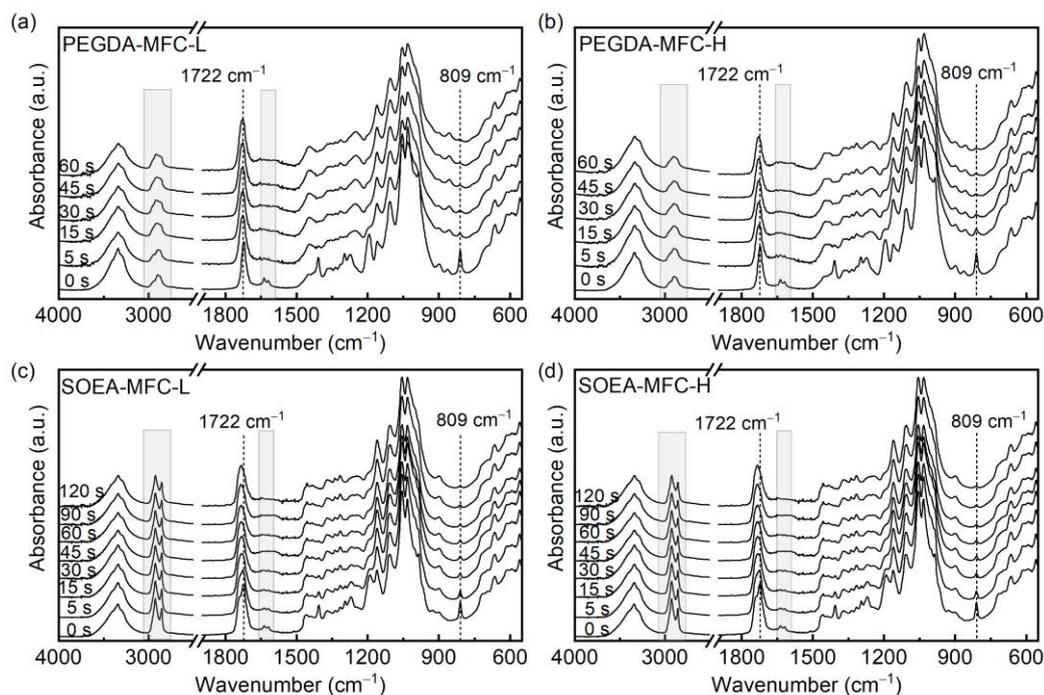


Figure 4. FTIR spectra of composites before and after given irradiation times: (a) PEGDA-MFC-L, (b) PEGDA-MFC-H, (c) SOEA-MFC-L, and (d) SOEA-MFC-H.

With increasing irradiation times, the intensities of the peaks at 1636, 1618, and 809 cm^{-1} , corresponding to the C=C bond vibrations decreased, as the photoinduced curing proceeded through the cleavage of the double bonds. The peaks corresponding to the C=O bond in the acrylate group broadened and shifted to higher wavenumbers as the neighboring unsaturation disappeared.

For each type of composite, the conversion α of the acrylic double bonds at different irradiation times was calculated using Equation (1) and is plotted versus irradiation time in Figure 5. The crosslinking reaction was faster and reached higher conversion for PEGDA-MFC composites than for SOEA-MFC composites, and as for the former, a conversion $\alpha > 0.80$ was reached in less than 15 s, while for the latter it took more than 30 s. In all cases, a plateau for the conversion was obtained within the irradiation times investigated, ranging from 60 to 120 s per side of the composites.

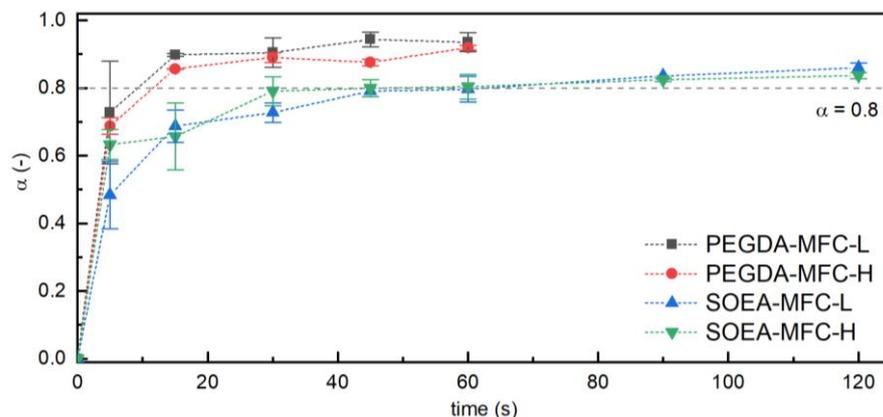


Figure 5. Conversion α of acrylic double bonds as a function of time for PEGDA-MFC composites and SOEA-MFC composites. Lines connect the experimental points and are only a guide for the eyes. The dashed horizontal line indicates a conversion $\alpha = 0.8$.

Although MFC absorbs light at wavelengths below 600 nm, and its absorbance increases with decreasing wavelength, particularly below 400 nm, as shown in Figure S1, its concentration in the composite films was found to not affect the photocuring reaction rate and/or final conversion. For composites having the same matrix, no significant differences in the curing rate or final conversion with respect to the MFC content could be detected.

DSC analyses were performed to characterize the composites. The thermograms obtained for SOEA-MFC-L and PEGDA-MFC-L are reported as examples in Figure 6. In the first heating cycle, all the composites show a broad peak centered around 95–100 °C, corresponding to the evaporation of residual solvent. In the second heating cycle, the glass transition regions of both matrices were very broad; nevertheless, the glass transition temperatures (T_g), taken at the inflection points of the glass transition steps, were identified at about 25 and 88 °C for SOEA- and PEGDA-based composites, respectively.

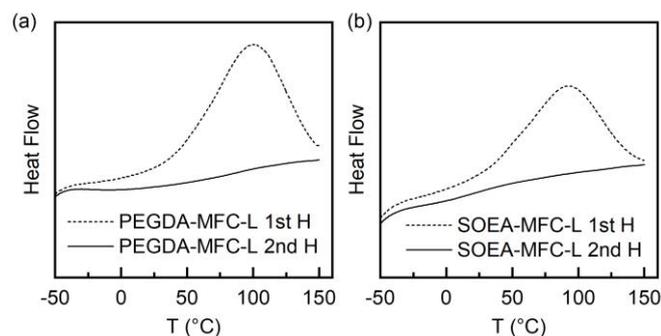


Figure 6. DSC thermograms of the 1st and 2nd heating cycles for (a) PEGDA-MFC-L and (b) SOEA-MFC-L.

The results of the TGA analyses of the photocured composites are shown in Figure 7. For composites having a PEGDA matrix, two distinct weight losses were evidenced: in the DTG curve, two resolved peaks centered at 368 and 430 °C could be identified, corresponding to the decomposition of MFC and PEGDA, respectively. For the composites with a SOEA matrix instead, the decomposition of the matrix and of MFC happened at close temperatures, not allowing the resolution of the two decomposition steps: only one peak centered at 380 °C appeared, and, in the SOEA-MFC-L composites, a shoulder is more clearly visible on the right side of the peak, attributed to decomposition of the matrix. In both cases, at low temperature a small weight loss corresponding to the evaporation of residual solvent, as also evidenced by DSC, was detected, which was larger for PEGDA-based composites. Finally, PEGDA-based composites had a slightly larger residue (about 7%) than SOEA-based composites (4%–5%).

The results of the tensile test performed on the composite films (Table 2) evidenced that the tensile moduli and strengths of the composites were about 1–2 GPa and 20–27 MPa, respectively, and thus, were comparable with those of biobased polymers currently used, e.g., in packaging applications, such as polylactic acid or polybutylene succinate [24]. Stress-strain curves representative of the mechanical behavior of each type of composite are given in Figure S2.

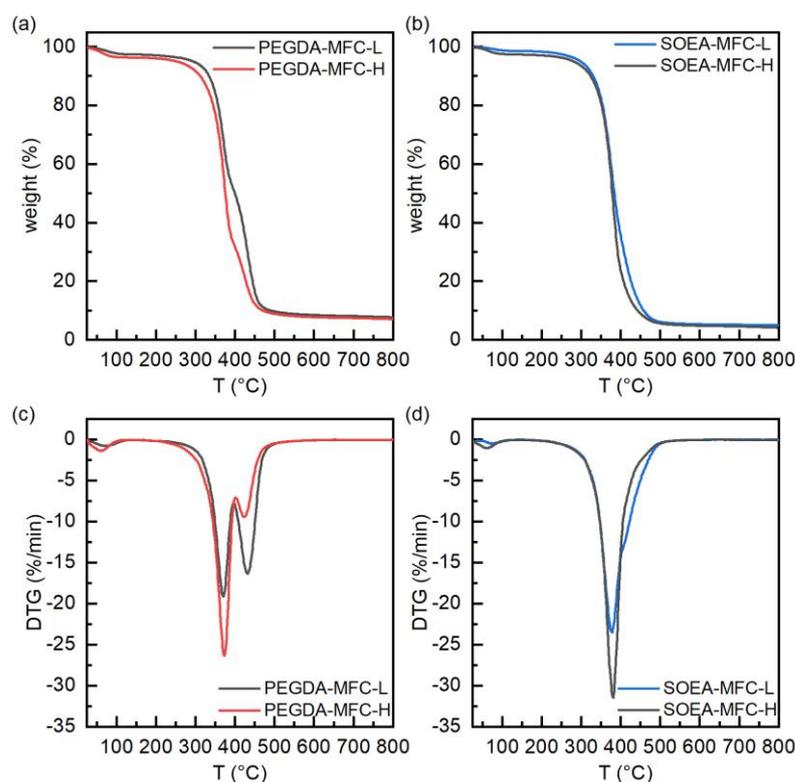


Figure 7. TGA weight and first derivative curves for (a,c) PEGDA-based composites and (b,d) SOEA-based composites.

Table 2. Tensile properties of PEGDA-based and SOEA-based composites with different compositions: Young's modulus, E , and tensile strength, σ .

Composite	MFC%	E (GPa)	σ (MPa)
PEGDA-MFC-L	44 ± 1	2.0	27
PEGDA-MFC-H	70 ± 1	2.0	21
SOEA-MFC-L	44 ± 4	1.7	26
SOEA-MFC-H	66 ± 5	1.1	27

Unexpectedly, by increasing the MFC amount, the mechanical properties are not strongly enhanced. This is probably because the effect of the MFC concentration is counterbalanced by the porosity generated when a high filler content is used. Comparing the two matrices, it can be noted that the modulus of the composites with PEGDA is higher, seemingly due to the higher affinity between the polar matrix and cellulose. SOEA-based composites with higher MFC content thus show the lowest modulus.

The water vapor permeability of the photocured composites as a function of relative humidity is reported in Figure 8. The plots 8a and 8b show the effect of the MFC content on the barrier properties of PEGDA and SOEA composites, respectively. With both matrices, the composites with the higher content of MFC had considerably higher permeability (P), which may be due to higher porosity of the systems, as previously discussed. For PEGDA composites at lower MFC content, P increased exponentially by increasing RH until 90%. At higher MFC content, the permeability at 90% RH resulted above the measuring range of the instrument. This is explained considering that there are strong interactions between the penetrant and the polymer; therefore, permeability, diffusivity and/or solubility vary with the concentration of the penetrant. For SOEA composites, the effect of RH on the permeability depends on the MFC content: at lower MFC concentration, there is a marked increase of P when humidity increases. The permeability at 70% RH shows a 120% increase with respect to the value at 10% RH. At a higher MFC concentration, the influence of RH on

the barrier properties is less, as permeability ranges from 3.5 to 4.7 by varying RH from 10% to 70%, and thus only showing a 30% increase. Permeability values at 50% and 90% RH are also compared with those of cellulose fibrils films and composites, as well as polymers in Table S1 [25–31]. The values obtained in this work are in the same range as for other composites with similar amounts of cellulosic fibrils.

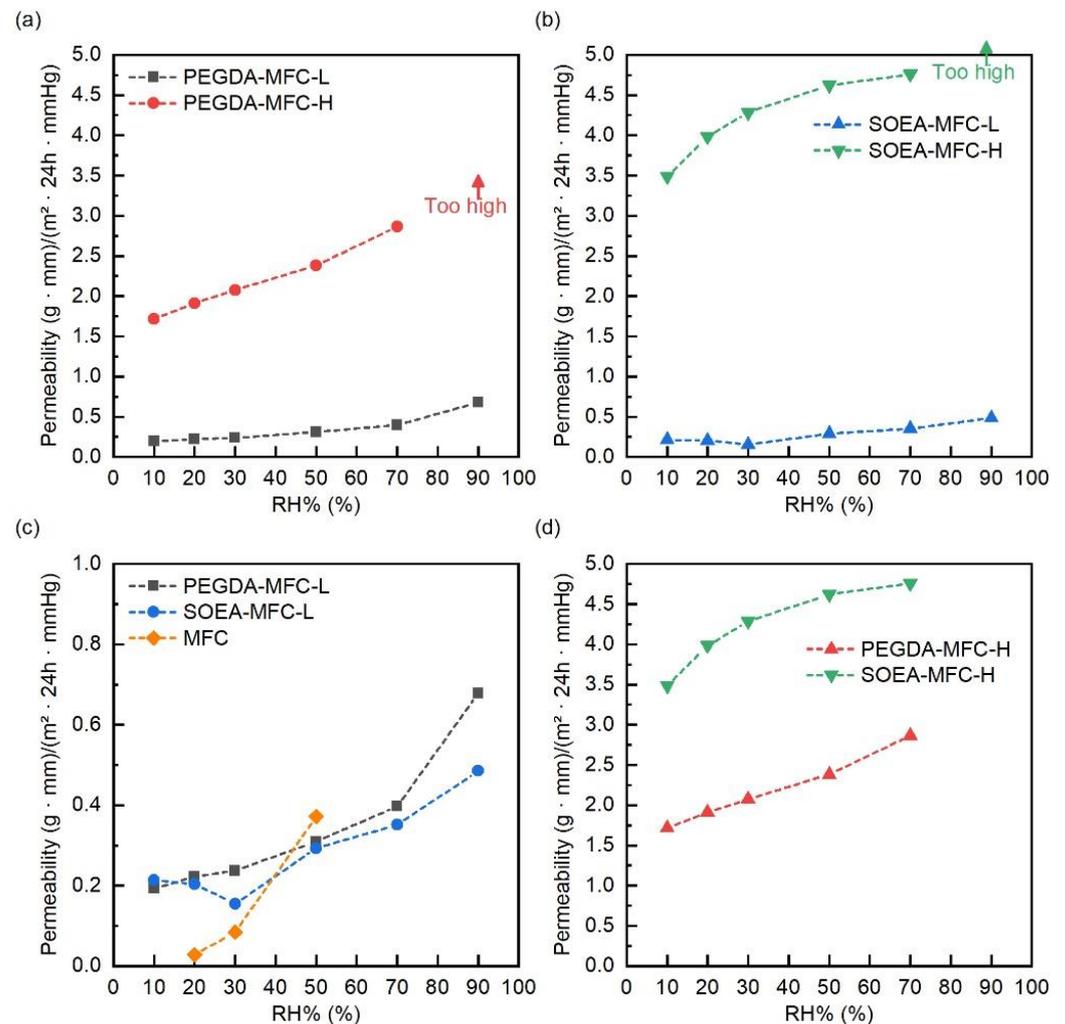


Figure 8. Water vapor permeability P [$(\text{g} \cdot \text{mm}) / (\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{mmHg})$] as a function of relative humidity for (a) composites with PEGDA matrix; (b) composites with SOEA matrix; (c) composites with the lower MFC content, compared to an MFC sheet; and (d) composites with the higher MFC content.

It is even more interesting to compare the barrier properties of composites characterized by the same MFC content but different matrix (Figure 8c,d). First, the water vapor permeabilities (P) of the composites with the lower content of MFC showed comparable values at $\text{RH} < 70\%$ with both matrices, while above that RH value, the water vapor permeability of the PEGDA-MFC-L composite increased more than that of the SOEA-MFC-L composite, owing to the higher hydrophilicity of the matrix. Figure 8c also shows, as a reference, the permeability of films made by pure MFC, as the values are in the same range as the composites with the lower MFC content under investigation. When RH is low, composites have lower barrier characteristics than a cellulosic film, even in the presence of a hydrophobic matrix. This indicates that MFC can stop water vapor via hydrogen bonds between the fibrils, thanks to the formation of a tight network. By increasing the RH, the permeant dissolves in a higher amount, and water can act as a plasticizer, disrupting the hydrogen bonds between the fibrils; thus, MFC films become more permeable than composites.

Surprisingly, when the MFC content is higher, the barrier properties of PEGDA composites are better than those of SOEA composites. For the tested RH values until RH = 50%, comparing the permeability values of the SOEA-MFC-H composites to that of the PEGDA-MFC-H composites, the ratio was about 2:1. These observations suggest that, as the polarity of the matrix appears not to be the main parameter affecting barrier properties, it is reasonable to assume that there is a key influence of the matrix-filler interface. In fact, as a higher amount of the MFC in the composites results in a larger matrix-filler interfacial area, the better affinity between the hydrophilic PEGDA and MFC may result in a better wetting of the fibers by the polymer matrix, and thus, leading to a lower water vapor permeability for PEGDA-MFC-H than for SOEA-MFC-H composites, despite a higher hydrophilicity of the matrix. However, above RH = 70%, the ratio between the permeability of the SOEA-MFC-H and that of the SOEA-MFC-H composites decreased from 2:1 to about 1.6:1. As stated previously, when there are strong interactions between the penetrant and the hydrophilic materials, permeability and diffusivity vary with water content. Thus, at a higher relative humidity, the hydrophilicity of PEGDA with respect to SOEA starts influencing permeability, despite the strength of the interfaces.

4. Conclusions

In this work, composite films obtained from acrylic resins and cellulosic fillers were produced with a solvent-assisted preform impregnation process followed by a photoinduced curing step, assuring the quantitative conversion of the acrylate double bonds. Films were self-standing and flexible, and their tensile properties were in the same range as those of the biobased polymers used, e.g., for packaging applications. A lower concentration of the resin precursors in the impregnating solution led to composites with higher MFC contents; however, at the same time, porosity increased. The composites obtained from the more concentrated solution, thus having a lower MFC content, were more transparent and had a lower water vapor permeability. Composites with the less hydrophilic SOEA matrix showed a lower dependency of water vapor permeability on the relative humidity than those with the PEGDA matrix, as expected. On the other hand, due to a better matrix-filler affinity, PEGDA-based composites with higher MFC contents had lower permeability than their SOEA-based counterparts. The results obtained in this work highlight that two factors highly affect the barrier properties of the obtained composites: the concentration of the resin in the impregnating solution, which determines the final resin to MFC ratio and the porosity of the films, and the polarity of the matrix, which influences the interfacial interactions.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/coatings13020297/s1>, Figure S1: UV-visible spectrum of MFC (suspension in water at 0.005 wt.%); Figure S2: Stress-strain curves for PEGDA-based and SOEA-based composites; Table S1: Water vapor permeability (WVP) of PEGDA-based and SOEA-based composites, compared to the literature values for cellulose films, composites and polymers.

Author Contributions: Conceptualization, S.D.V. and R.B.; methodology, S.D.V.; validation, S.D.V. and A.V.; investigation, A.A. and S.D.V.; resources, R.B. and H.S.; writing—original draft preparation, A.A. and S.D.V.; writing—review and editing, A.A., A.V., H.S., R.B. and S.D.V.; visualization, S.D.V.; supervision, S.D.V., R.B. and H.S.; All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are available from the authors on request.

Acknowledgments: We are grateful to Borregaard for kindly donating microfibrillated cellulose.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Kalia, S.; Kaith, B.S.; Kaur, I. (Eds.) *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, 1st ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany; ISBN 978-3-642-17369-1.
2. Bongiovanni, R.; Vacche, S.D.; Vitale, A. Photoinduced Processes as a Way to Sustainable Polymers and Innovation in Polymeric Materials. *Polymers* **2021**, *13*, 2293. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Tehfe, M.; Louradour, F.; Lalevée, J.; Fouassier, J.-P. Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry. *Appl. Sci.* **2013**, *3*, 490–514. [[CrossRef](#)]
4. Bowman, C.N.; Kloxin, C.J. Toward an Enhanced Understanding and Implementation of Photopolymerization Reactions. *AIChE J.* **2008**, *54*, 2775–2795. [[CrossRef](#)]
5. Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N.J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6245–6260. [[CrossRef](#)]
6. Dalle Vacche, S.; Vitale, A.; Bongiovanni, R. Photocuring of Epoxidized Cardanol for Biobased Composites with Microfibrillated Cellulose. *Molecules* **2019**, *24*, 3858. [[CrossRef](#)]
7. Dalle Vacche, S.; Karunakaran, V.; Ronchetti, S.M.; Vitale, A.; Bongiovanni, R. Nanocellulose from Unbleached Hemp Fibers as a Filler for Biobased Photocured Composites with Epoxidized Cardanol. *J. Compos. Sci.* **2021**, *5*, 11. [[CrossRef](#)]
8. Dalle Vacche, S.; Michaud, V.; Damjanovic, D.; Månson, J.-A.E.; Letierrier, Y. Improved Mechanical Dispersion or Use of Coupling Agents? Advantages and Disadvantages for the Properties of Fluoropolymer/Ceramic Composites. *Polymer* **2018**, *154*, 8–16. [[CrossRef](#)]
9. Tang, A.; Li, J.; Li, J.; Zhao, S.; Liu, W.; Liu, T.; Wang, J.; Liu, Y. Nanocellulose/PEGDA Aerogel Scaffolds with Tunable Modulus Prepared by Stereolithography for Three-Dimensional Cell Culture. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2019**, *30*, 797–814. [[CrossRef](#)]
10. Bai, C.; Tang, A.; Zhao, S.; Liu, W. Flexible Nanocellulose/Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate Hydrogels with Tunable Poisson's Ratios by Masking and Photocuring. *BioResource* **2020**, *15*, 3307–3319. [[CrossRef](#)]
11. Gou, J.; Liu, W.; Tang, A. To Improve the Interfacial Compatibility of Cellulose-Based Gel Polymer Electrolytes: A Cellulose/PEGDA Double Network-Based Gel Membrane Designed for Lithium Ion Batteries. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *568*, 150963. [[CrossRef](#)]
12. Wang, Z.; Ma, H.; Hsiao, B.S.; Chu, B. Nanofibrous Ultrafiltration Membranes Containing Cross-Linked Poly(Ethylene Glycol) and Cellulose Nanofiber Composite Barrier Layer. *Polymer* **2014**, *55*, 366–372. [[CrossRef](#)]
13. Poothanari, M.A.; Schreier, A.; Missoum, K.; Bras, J.; Letierrier, Y. Photocured Nanocellulose Composites: Recent Advances. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 3131–3149. [[CrossRef](#)]
14. Galland, S.; Letierrier, Y.; Nardi, T.; Plummer, C.J.G.; Månson, J.A.E.; Berglund, L.A. UV-Cured Cellulose Nanofiber Composites with Moisture Durable Oxygen Barrier Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40604. [[CrossRef](#)]
15. Henriksson, M.; Fogelström, L.; Berglund, L.A.; Johansson, M.; Hult, A. Novel Nanocomposite Concept Based on Cross-Linking of Hyperbranched Polymers in Reactive Cellulose Nanopaper Templates. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71*, 13–17. [[CrossRef](#)]
16. Kramer, F.; Klemm, D.; Schumann, D.; Heßler, N.; Wesarg, F.; Fried, W.; Stadermann, D. Nanocellulose Polymer Composites as Innovative Pool for (Bio)Material Development. *Macromol. Symp.* **2006**, *244*, 136–148. [[CrossRef](#)]
17. Vitale, A.; Molina-Gutiérrez, S.; Li, W.S.J.; Caillol, S.; Ladmiral, V.; Lacroix-Desmazes, P.; Dalle Vacche, S. Biobased Composites by Photoinduced Polymerization of Cardanol Methacrylate with Microfibrillated Cellulose. *Materials* **2022**, *15*, 339. [[CrossRef](#)]
18. Iwamoto, S.; Nakagaito, A.N.; Yano, H.; Nogi, M. Optically Transparent Composites Reinforced with Plant Fiber-Based Nanofibers. *Appl. Phys. A* **2005**, *81*, 1109–1112. [[CrossRef](#)]
19. Kim, B.-Y.; Han, S.-Y.; Park, C.-W.; Chae, H.-M.; Lee, S.-H. Preparation and Properties of Cellulose Nanofiber Films with Various Chemical Compositions Impregnated by Ultraviolet-Curable Resin. *BioResources* **2017**, *12*, 1767–1778. [[CrossRef](#)]
20. Cinar Ciftci, G.; Larsson, P.A.; Riazanova, A.V.; Øvrebø, H.H.; Wågberg, L.; Berglund, L.A. Tailoring of Rheological Properties and Structural Polydispersity Effects in Microfibrillated Cellulose Suspensions. *Cellulose* **2020**, *27*, 9227–9241. [[CrossRef](#)]
21. Larsson, P.A.; Riazanova, A.V.; Cinar Ciftci, G.; Rojas, R.; Øvrebø, H.H.; Wågberg, L.; Berglund, L.A. Towards Optimised Size Distribution in Commercial Microfibrillated Cellulose: A Fractionation Approach. *Cellulose* **2019**, *26*, 1565–1575. [[CrossRef](#)]
22. Smith, B. The Infrared Spectra of Polymers II: Polyethylene. *Spectroscopy* **2021**, *36*, 24–29. [[CrossRef](#)]
23. Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R.A., Ed.; American Cancer Society: Atlanta, GA, USA, 2006; pp. 10815–10837, ISBN 978-0-470-02731-8.
24. Saffian, H.A.; Yamaguchi, M.; Ariffin, H.; Abdan, K.; Kassim, N.K.; Lee, S.H.; Lee, C.H.; Shafi, A.R.; Humairah Alias, A. Thermal, Physical and Mechanical Properties of Poly(Butylene Succinate)/Kenaf Core Fibers Composites Reinforced with Esterified Lignin. *Polymers* **2021**, *13*, 2359. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Kumar, V.; Bollström, R.; Yang, A.; Chen, Q.; Chen, G.; Salminen, P.; Bousfield, D.; Toivakka, M. Comparison of Nano- and Microfibrillated Cellulose Films. *Cellulose* **2014**, *21*, 3443–3456. [[CrossRef](#)]
26. Bedane, A.H.; Eić, M.; Farmahini-Farahani, M.; Xiao, H. Water Vapor Transport Properties of Regenerated Cellulose and Nanofibrillated Cellulose Films. *J. Membr. Sci.* **2015**, *493*, 46–57. [[CrossRef](#)]
27. Rodionova, G.; Lenes, M.; Eriksen, Ø.; Gregersen, Ø. Surface Chemical Modification of Microfibrillated Cellulose: Improvement of Barrier Properties for Packaging Applications. *Cellulose* **2011**, *18*, 127–134. [[CrossRef](#)]
28. Hansen, N.M.L.; Blomfeldt, T.O.J.; Hedenqvist, M.S.; Plackett, D.V. Properties of Plasticized Composite Films Prepared from Nanofibrillated Cellulose and Birch Wood Xylan. *Cellulose* **2012**, *19*, 2015–2031. [[CrossRef](#)]

29. Babae, M.; Jonoobi, M.; Hamzeh, Y.; Ashori, A. Biodegradability and Mechanical Properties of Reinforced Starch Nanocomposites Using Cellulose Nanofibers. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *132*, 1–8. [[CrossRef](#)]
30. Bugnicourt, E.; Cinelli, P.; Lazzeri, A.; Alvarez, V. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of Synthesis, Characteristics, Processing and Potential Applications in Packaging. *Express Polym. Lett.* **2014**, *8*, 791–808. [[CrossRef](#)]
31. Patwa, R.; Kumar, A.; Katiyar, V. Effect of Silk Nano-Disc Dispersion on Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Poly(Lactic Acid) Based Bionanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46671. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.