



Nanocellulose : le nouvel or vert, mythe ou réalité?

Alain Dufresne

Ecole Internationale du Papier, de la Communication Imprimée et des
Biomatériaux (Pagora), Institut Polytechnique de Grenoble, France

Montréal, 13 mai 2014

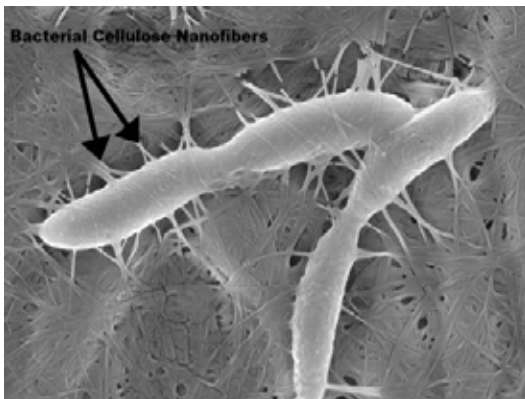
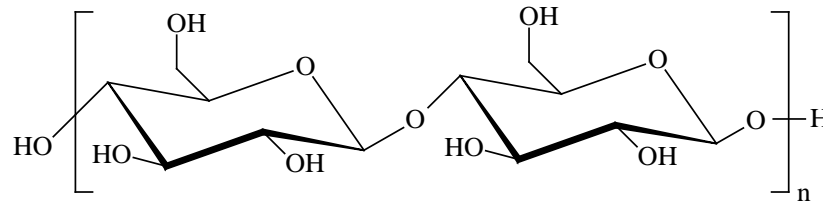
Demande croissante pour des produits/matériaux obtenus à partir de ressources renouvelables (matériaux verts)



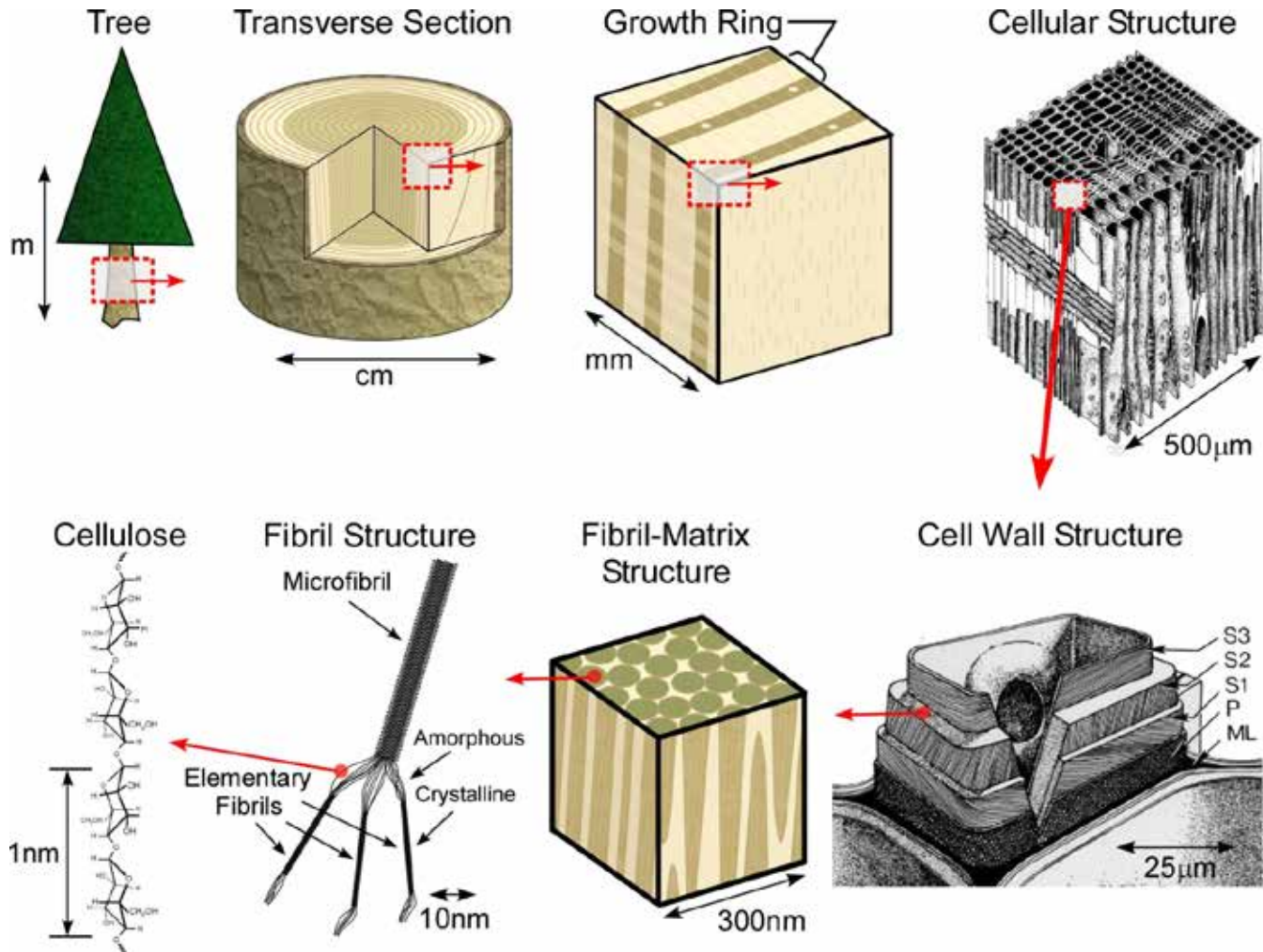
Limitations liées à l'aspect économique et aux performances
→ Polysaccharides?

Cellulose

Matériau de structure dans les plantes, animaux, bactéries



Hierarchie de structure du bois



Moon, 2008



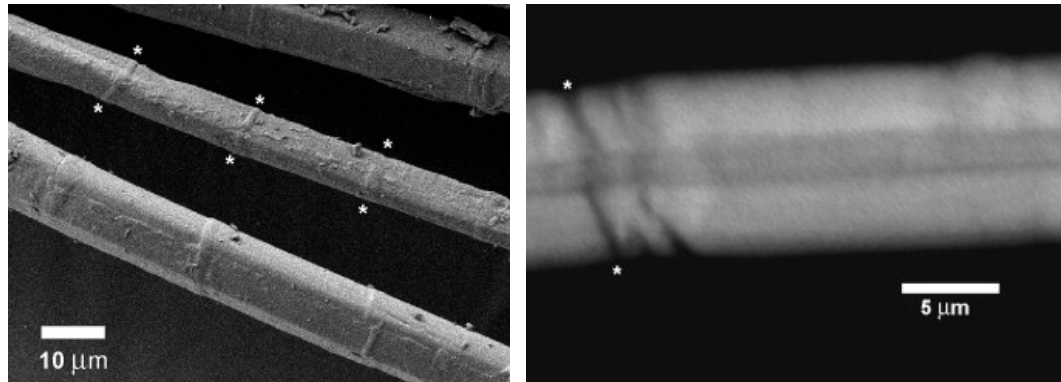
Faible densité, faible cout, résistance et module spécifiques élevés, renouvelable, biodégradable, disponible sous différentes forme dans le monde, flexibilité, non abrasive pour les équipements de mise en œuvre, non toxique, manipulation aisée, aptitude à la modification de surface, possibilité de produire de l'énergie, sans résidu en fin de vie, développement économique pour les produits agricoles non alimentaires dans les zones rurales



Caractère hydrophile: mauvaise adhésion et dispersion dans une matrice non polaire, absorption d'humidité
Stabilité thermique limitée: faibles températures de transformation et d'utilisation

Variabilité des propriétés inhérentes aux produits naturels
(conditions climatiques, maturité, type de sol, ...)

Les perturbations au cours de la croissance des plantes ont une incidence sur la structure des plantes et sont responsables de la dispersion des propriétés mécaniques des fibres

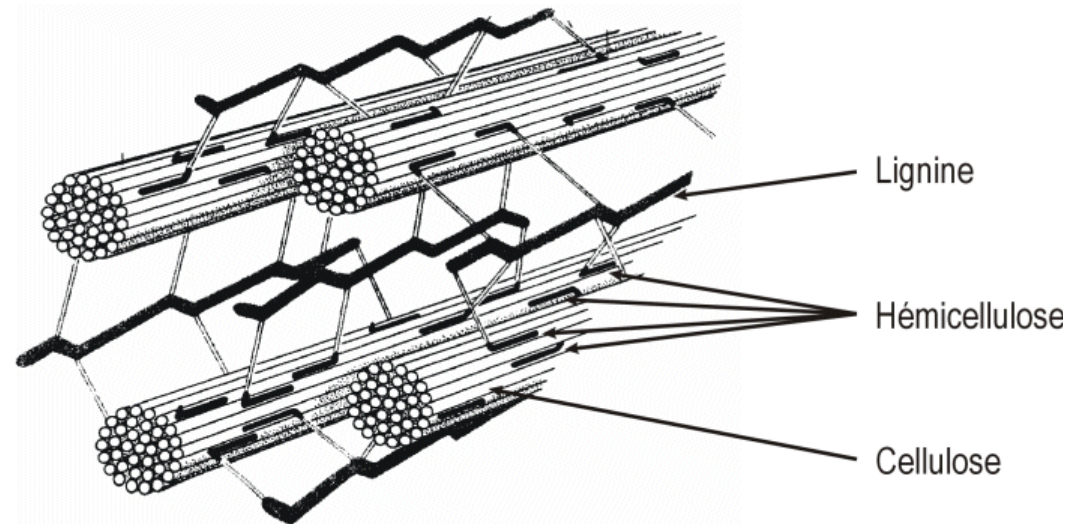
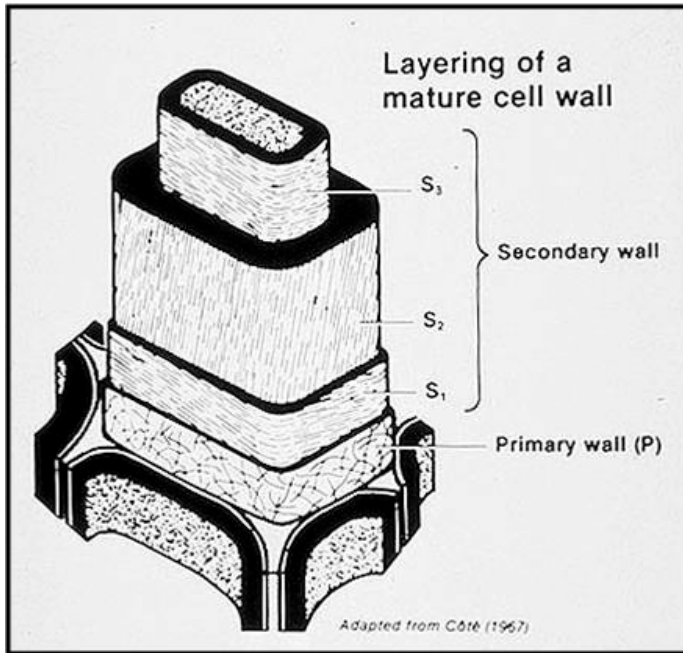


Le Guen and Newman, 2007

Elimination des défauts macroscopiques par désintégration des fibres naturelles et séparation en fibrilles fortement cristallines exemptes de défauts

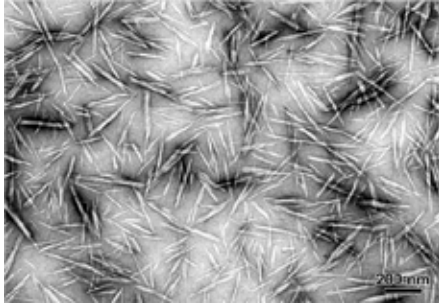
Fibres naturelles (lignocellulosiques)

Structure de la paroi cellulaire



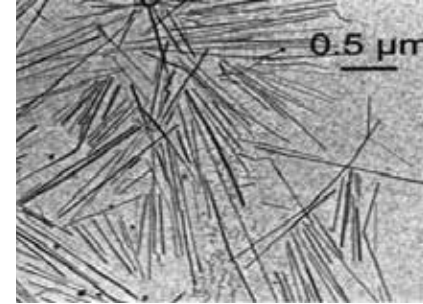
Cellulose = matériaux de structure qui confère ses propriétés mécaniques aux cellules de plantes supérieures

Hiérarchie de structure de la fibre cellulosique



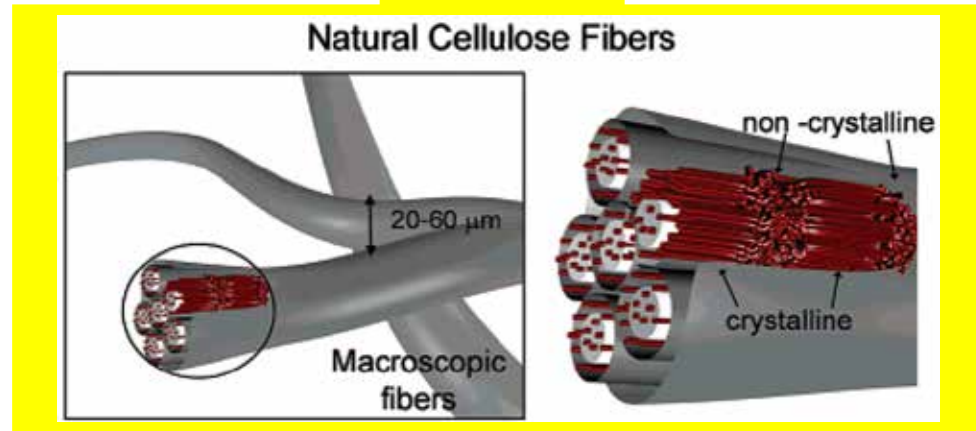
Habibi et al., 2008

Nanocristaux de cellulose (CNC)



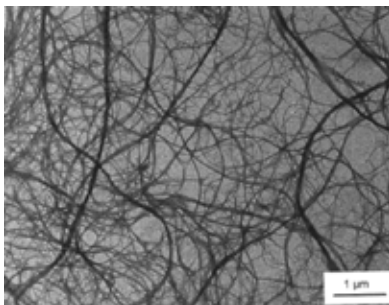
Anglès and Dufresne, 2000

**Hydrolyse
acide**



Adapted from Pääkkö, et al. 2007

**Cisaillement
mécanique**



Dufresne et al., 1997

Nanofibrilles de cellulose (NFC)



Malainine et al., 2003

Hydrolyse des fibres cellulosiques – Première étude

Dégradation des fibres cellulosiques induite
dans une solution acide bouillante

Cellulose Intercrystalline Structure

STUDY BY HYDROLYTIC METHODS

R. F. NICKERSON¹ AND J. A. HABRLE²

Mellon Institute, Pittsburgh 13, Pa.

Nickerson, R.F. and Habrle, J.A. (1947). Cellulose
intercrystalline structure. *Ind. Eng. Chem.* 39, 1507-1512.

Hydrolyse des fibres cellulosiques – Première étude

Observation microscopique

VOL. 10 (1953)

BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA ACTA

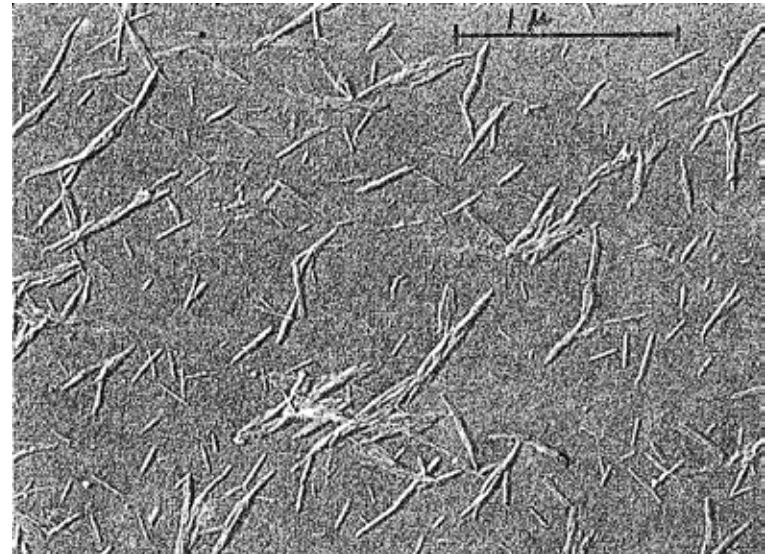
499

X-RAY AND ELECTRON MICROSCOPE STUDIES OF THE DEGRADATION OF CELLULOSE BY SULPHURIC ACID

by

S. M. MUKHERJEE AND H. J. WOODS

Textile Physics Laboratory, Dept. of Textile Industries, University of Leeds (England)



Mukherjee, S.M. and Woods, H.J. (1953). X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid. *Biochim. Biophys. Acta* 10, 499-511.

Cisaillement mécanique des fibres celluloses- Première étude

Homogénéisation haute pression de suspensions de fibres celluloses → fibrillation

MICROFIBRILLATED CELLULOSE: MORPHOLOGY AND ACCESSIBILITY

FRANKLIN W. HERRICK, RONALD L. CASEBIER,
J. KELVIN HAMILTON, and KAREN R. SANDBERG
*ITT Rayonier Incorporated Research Center, Shelton,
Washington 98584*

Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K. and Sandberg, K.R. (1983). Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symp.* 37, 797-813.

MICROFIBRILLATED CELLULOSE, A NEW CELLULOSE PRODUCT: PROPERTIES, USES, AND COMMERCIAL POTENTIAL

ALBIN F. TURBAK,* FRED W. SNYDER,†
and KAREN R. SANDBERG‡
*ITT Rayonier Incorporated, Research Center, Shelton,
Washington 98584*

Turbak, A.F., Snyder, F.W. and Sandberg, K.R. (1983). Microfibrillated cellulose: a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symp.* 37, 815-827.

Nanofibrilles de cellulose (NFC)

Procédé mécanique ® suspension aqueuse

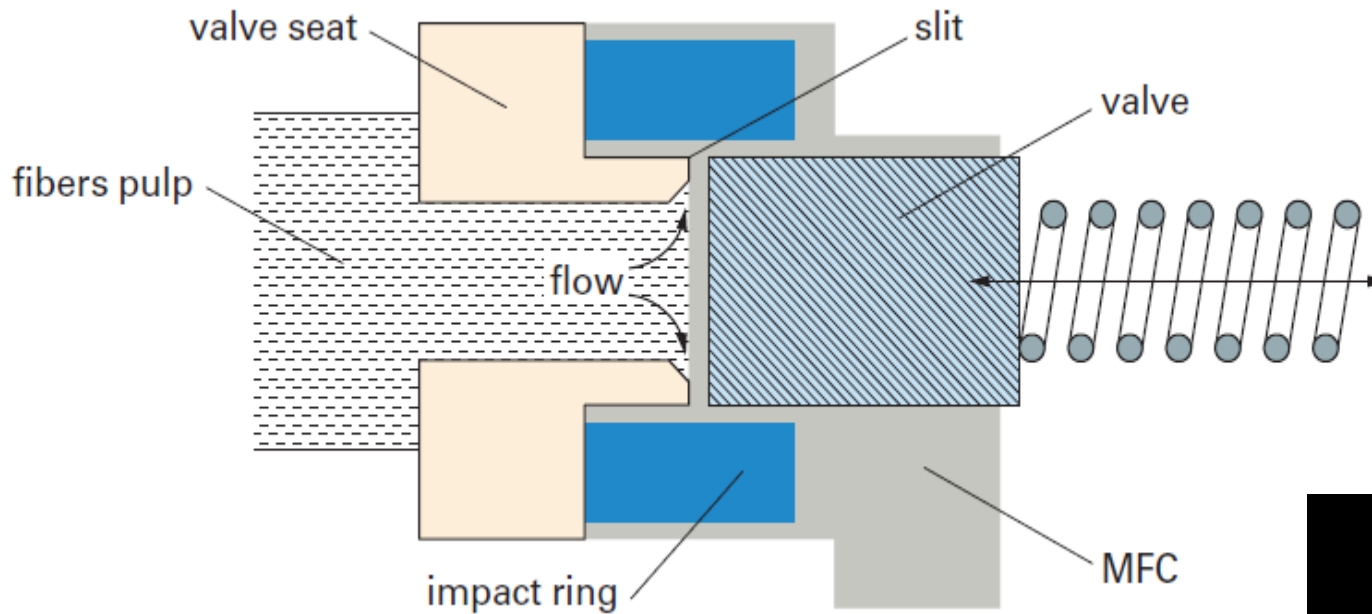
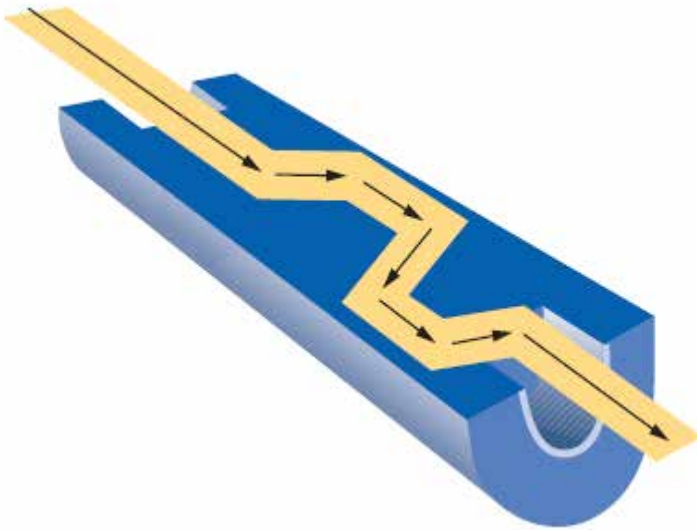


Schéma de l'homogeniseur



Nanofibrilles de cellulose (NFC)

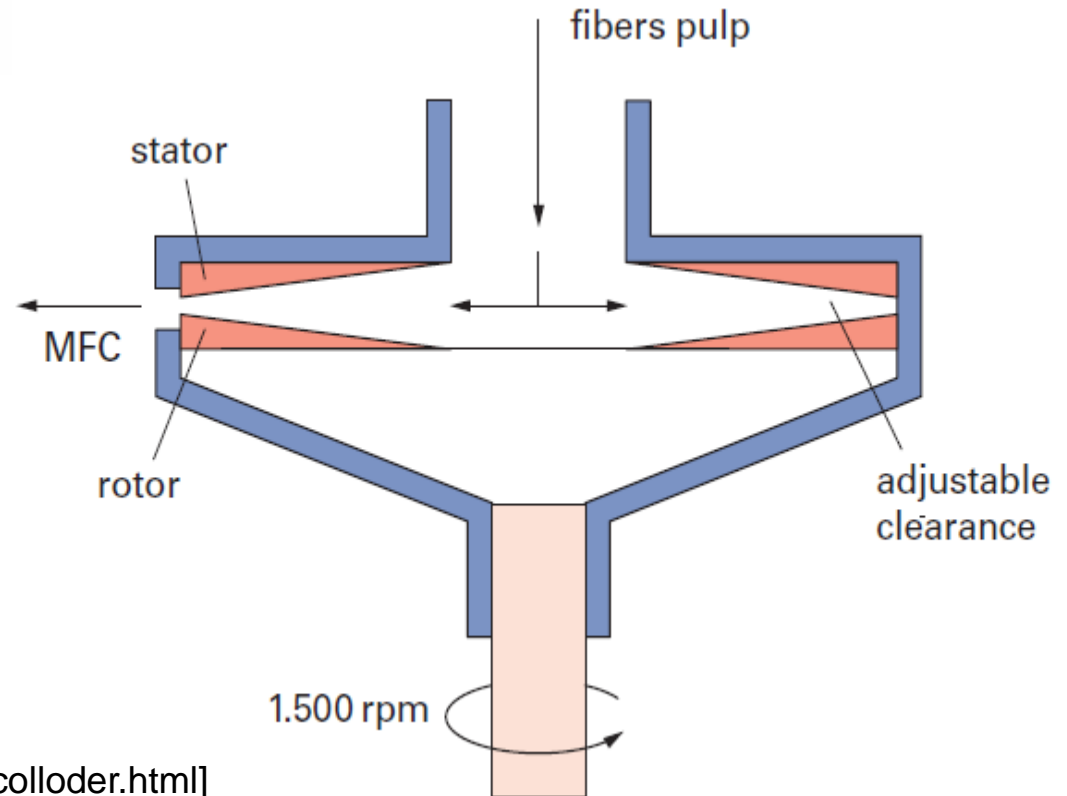


Détails de la chambre d'interaction en z du microfluidiseur (Microfluidics Inc., USA)



Ultra-fine friction grinder

[<http://www.masuko.com/English/product/Masscolloder.html>]



Nécessité de normes internationales - Terminologie

Acronym	Terminology	Reference
MFC	Microfibrillated Cellulose	(Herrick et al., 1983; Turbak et al., 1983)
-	Cellulose Microfibrils	(Dufresne et al., 1997; Dinand et al., 1999)
-	Fibrillated Cellulose	(Azizi Samir et al., 2004)
-	Nanofibrillar Cellulose	(Jin et al., 2004)
-	Fibril Aggregates	(Cheng et al., 2007)
-	Nanoscale Cellulose Fibrils	(Pääkkö et al., 2007)
-	Microfibrillated Cellulose Nanofibers	(Henriksson et al., 2007)
-	Cellulose Fibril Aggregates	(Cheng et al., 2007)
CNF	Cellulose Nanofibers	(Abe et al., 2007; Alemdar and Sain, 2008)
	Cellulose Nanofibrils	(Henriksson et al., 2008; Ahola et al., 2008a; 2008b)
	Cellulose Microfibers	(Bhattacharya et al., 2008)
-	Microfibril Aggregates	(Abe et al., 2009)
-	Cellulose Microfibril Aggregates	(Abe and Yano, 2009)
-	Cellulose Fibrils	(Cheng et al., 2009a; 2009b))
NFC	Nanofibrillated Cellulose	(Mörseburg and Chinga-Carrasco, 2009; Chinga-Carrasco and Syverud, 2010)
-	Microfibrillar Cellulose	(Spence et al., 2010)

TAPPI, ISO and GSA approved

Table 2.1: Different terminologies used in the literature to describe the material resulting from the cellulose fiber fibrillation process.

Nanofibrilles de cellulose

METs de NFC obtenues après traitement mécanique haute pression:

(a) pulpe de betterave (Dufresne et al., 1997),

(b) pulpe de pomme de terre (Dufresne et al., 2000),

(c) *Opuntia ficus-indica* (Malainine et al., 2003),

(d) Pâte de bois blanchie (Saito et al., 2006),

(e) coton (Saito et al., 2006),

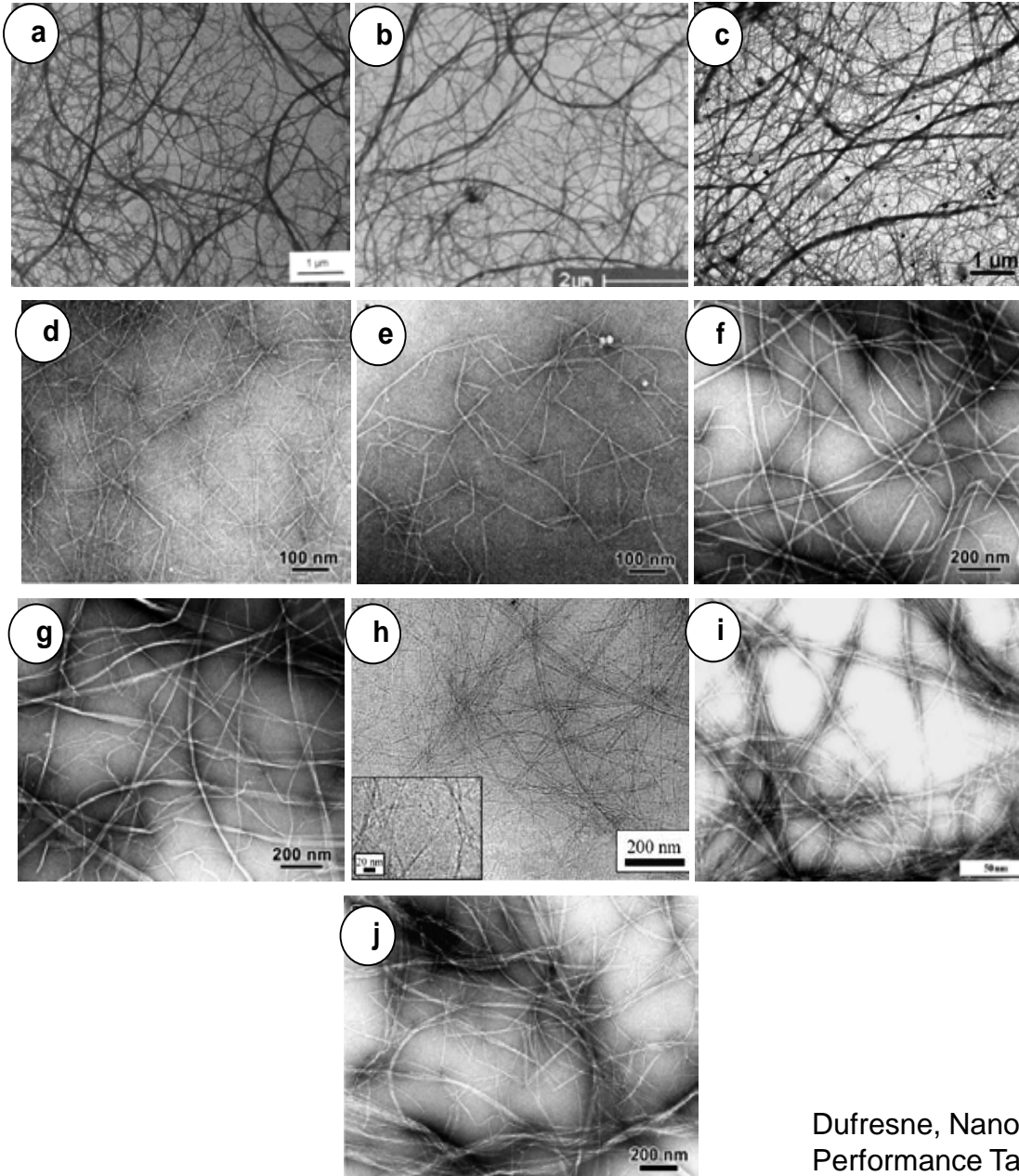
(f) tunicine (Saito et al., 2006),

(g) cellulose bactérienne (Saito et al., 2006),

(h) pâte de cellulose de résineux blanchie (Pääkkö et al., 2007),

(i) Peau de figue de barbarie (Habibi et al., 2009),

(j) Rachis de bananier (Zuluaga et al., 2009).



Forte demande énergétique

30,000 kWh/tonne (Nakagaito and Yano, 2004)

70,000 kWh/tonne (Eriksen et al, 2008)

® nécessité d'un prétraitement

Hydrolyse enzymatique

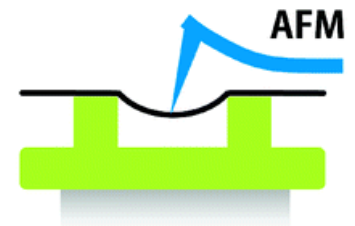
Carboxyméthylation

Oxydation catalysée TEMPO

Broyage cryogénique

Module longitudinal (E_L) des microfibrilles de cellulose

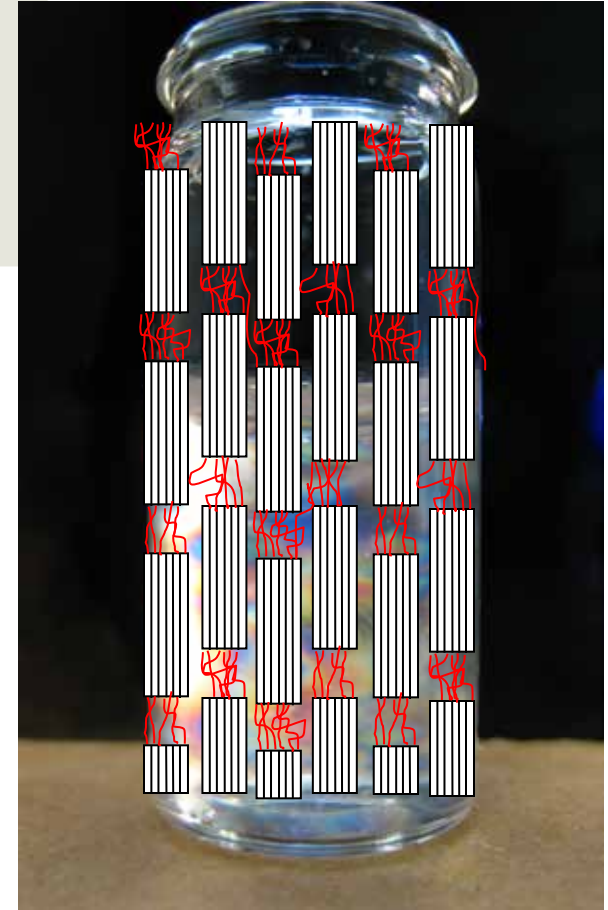
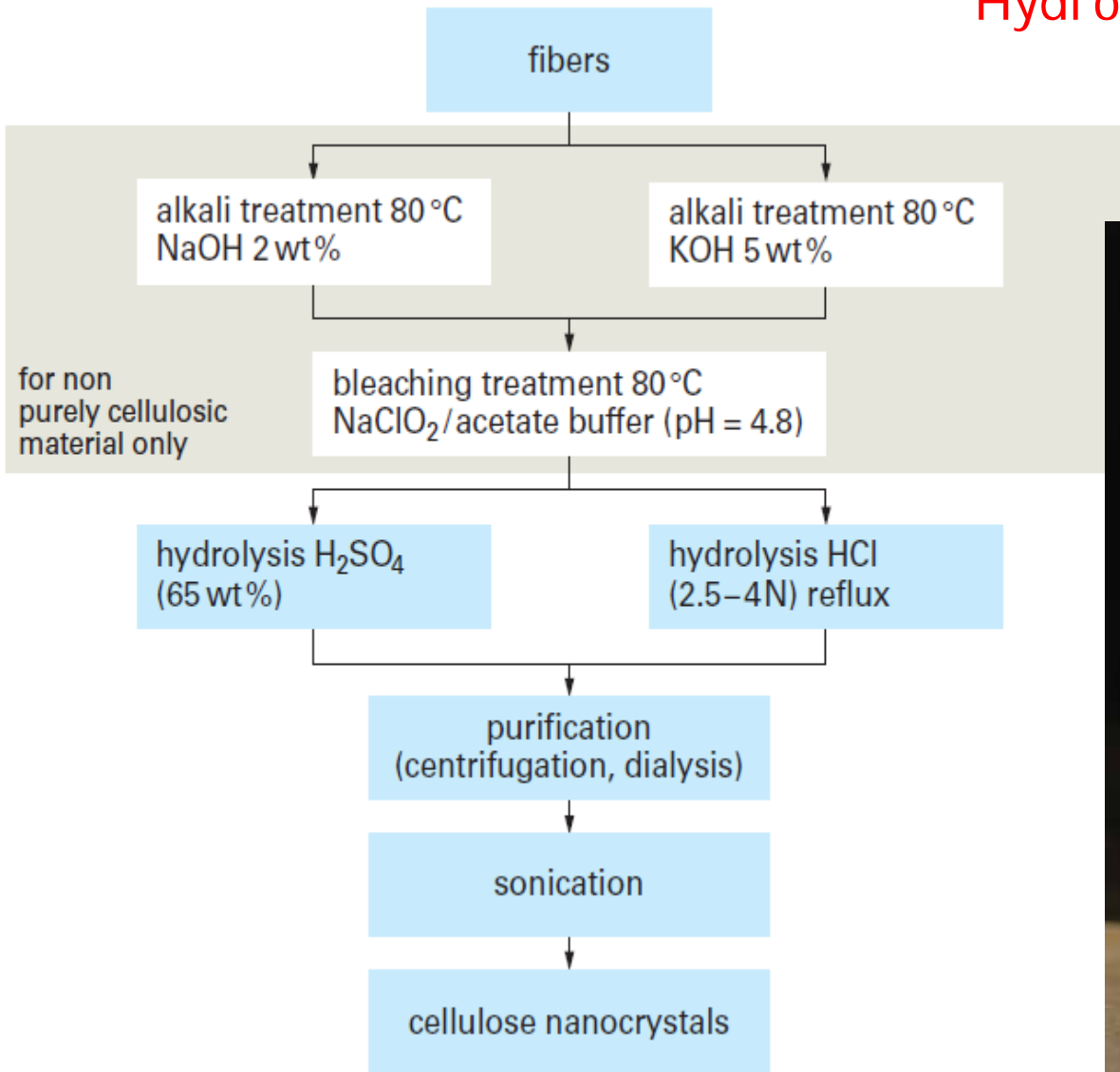
Material	Method	E_L (GPa)	Reference
Potato tuber tissue	Calculation	130	(Hepworth and Bruce, 2000)
Bacterial cellulose	AFM	78 ± 17	(Guhados et al., 2005)
Bacterial cellulose	Raman	114	(Hsieh et al., 2008)
Lyocel microfibrils		98 ± 6	
Pulp microfibrils	AFM	81 ± 12	(Cheng et al., 2009)
Commercial MFC		84 ± 23	



Vers l'industrialisation...

Industry or University	Country	Announced production amounts (dry)	MFC characteristic and processes	Scale of process /trade Name
JRS	Germany	n.a.	Ultra refined fiber – not completely nanofibers	Commercial grade – Arbocell UFC
Booregaard	Norway	350 Kg/day	Enzymatic MFC	Pilot Plant
UPM Kymmene Ltd.	Finland	n.a.	Enzym l'industrialisation...atic MFC with Masuko	Commercial grade: Biofibrils
Stora Enso Ltd.	Sweden	own consumption	Enzymatic MFC with Masuko	Pre-commercial plant at Imatra (Fi)
Daicell Chemical Ltd.	Japan	n.a.	n.a.	Commercial name: Nano-Celish
Nippon Paper	Japan	n.a.	Tempo treated MFC	Commercial name: CSNF- Pilot scale for tempo treatment
Omya	Swiss	n.a.	Enzymatic treated MFC with pigments in Masuko	Supplier
BASF/Zelpho	Germany	n.a.	n.a.	Project launch in 2013
CelluComp	UK / Scot.	n.a.	NanoCellulose fibres from root vegetables (e.g. carrots)	Start-up
Innventia*	Sweden	100 Kg/day	Enzymatic &/or functionalized with Microfluidizer or GEA	Pilot Plant / R&D purpose only
FCBA/CTP*	France	70 Kg/day	Enzymatic &/or functionalized with Microfluidizer or GEA	Pilot Plant / R&D purpose only
Univ Maine*	USA	300 Kg/day	Larger MFC	Pilot Plant / Commercial grade ready to order
EMPA*	Swiss	15 kg/day	Enzymatic and functionalized MFC with Microfluidizer	Lab scale
VTT*	Finland	15 kg/day	Enzymatic pretreated with Masuko grinder	Lab scale
InoFib	France	n.a.	2 grades: classic MFC / functionalized or redispersable MFC	Start-up launch in 2012 – announce 2 grades in 2013
PFI*	Norway	15 kg/d	Enzymatic with Masuko grinder	Lab scale
LGP2 / Grenoble INP*	France	2 kg/day	Enzymatic or Tempo with Masuko grinder	Lab scale
Research University or private sector laboratories	world	< 0.05 Kg/day (per lab)	Several possibilities	Lab scale

Hydrolyse acide de la cellulose



Nécessité de normes internationales - Terminologie

Acronym	Terminology	Reference
–	Cellulose Micelles	(Rånby, 1949)
–	Level-off D.P. Cellulose Product	(Battista and Smith, 1961)
Wh	Whiskers	(Helbert et al., 1996; Dufresne, 2008)
–	Cellulose Crystallites	(Dong et al., 1996)
–	Cellulose Microcrystals	(Araki et al., 2001)
CNC	Cellulose Nanocrystals	(Grunert and Winter, 2002; Paralikar et al., 2008; Mangalam et al., 2009)
CNW	Cellulose Nanowhiskers	(Oksman et al., 2006; Petersson et al., 2007; Habibi et al., 2008; Braun et al., 2008; Rojas et al., 2009)
–	Nanocellulose	(Morán et al., 2008)
NCC	Nanocrystalline Cellulose	(Bai et al., 2009)

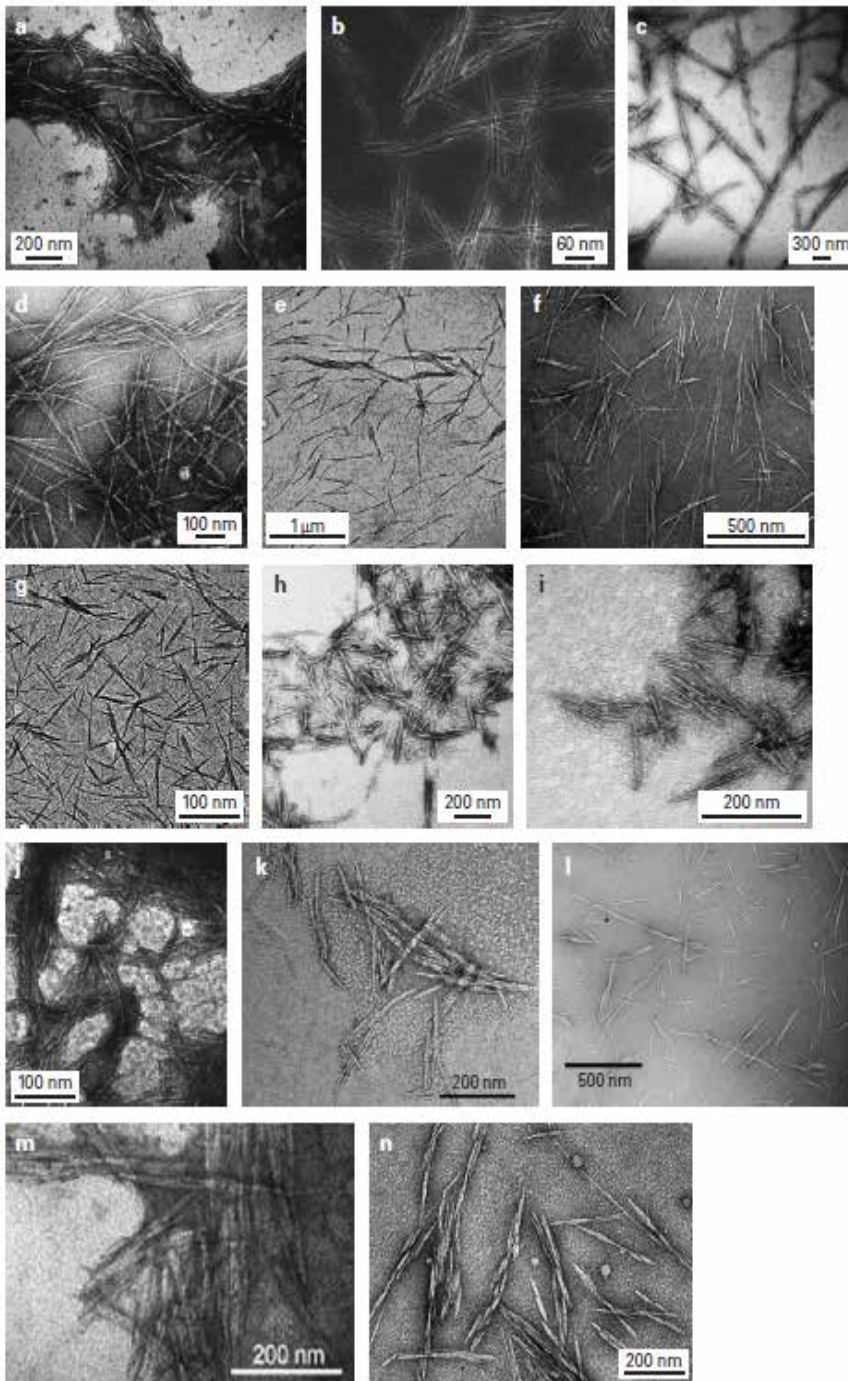
TAPPI, ISO and
CSA approved

Table 3.1: Different terminologies used in the literature to describe the material resulting from the cellulose fiber fibrillation process.

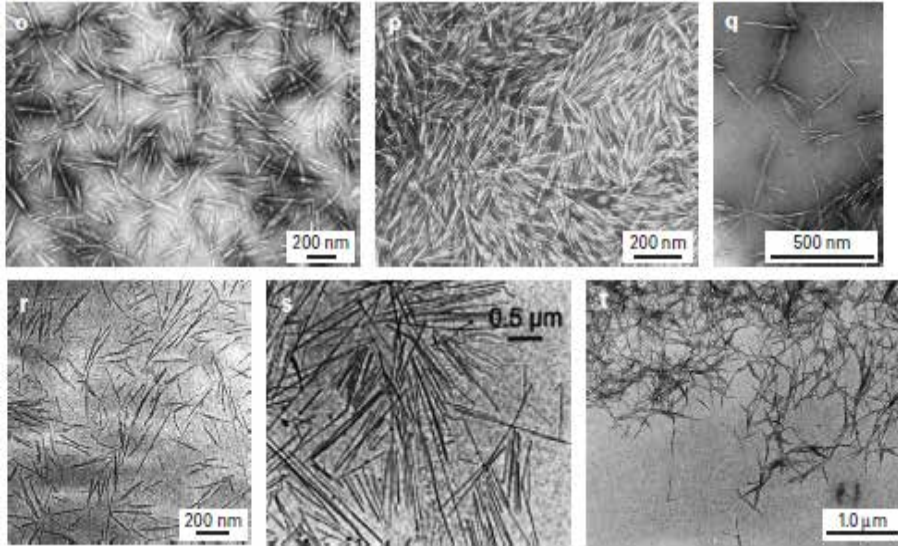
Nanocristaux de cellulose

METs de suspensions diluées de:

- (a)** Pâte d'acacia (Pu et al., 2007),
- (b)** alfa (Ben Elmabrouk et al., 2009),
- (c)** cellulose bactérienne (Grunert and Winter, 2002),
- (d)** rachis de bananier (Zuluaga et al., 2007),
- (e)** pâte kraft de résineux blanchie (Araki et al., 1998) (the scale bar correspond to 500 nm),
- (f)** capim dourado (Siqueira et al., 2010a),
- (g)** coton (Fleming et al., 2000) (the scale bar corresponds to 400 nm),
- (h)** curaúa (Corrêa et al., 2010),
- (i)** pâte d'eucalyptus (de Mesquita et al., 2010),
- (j)** herbe de Corée (Pandey et al., 2008),
- (k)** kenaf (Kargarzadeh et al., 2012),
- (l)** *Luffa cylindrica* (Siqueira et al., 2010b),
- (m)** MCC (Bondeson et al., 2006),
- (n)** feuilles de mengkuang (El Sheltami et al., 2012),



Nanocristaux de cellulose



METs de suspensions diluées de:

- (o)** ramie (Habibi et al., 2008),
- (p)** rice straw (Lu and Hsieh, 2012),
- (q)** sisal (Siqueira et al., 2009),
- (r)** pulpe de betterave (Azizi Samir et al., 2004),
- (s)** tunicine (Anglès and Dufresne, 2000),
- (t)** paille de blé (Helbert et al., 1996)

Nanocristaux de cellulose

Source	L (nm)	D (nm)	L/D	Reference
Acacia Pulp	100–250	5–15	20–50	(Pu et al., 2007)
Alfa	200±20	10±2	20	(Ben Elmabrouk et al., 2009)
Algal (<i>Valonia</i>)	> 1,000	10–20	∞	(Revol, 1982; Hanley et al., 1992)
Bacterial Cellulose	100–Several 1,000	5–10 · 30–50	–	(Tokoh et al., 1998; Grunert and Winter, 2002)
Banana Rachis	500–1,000	5	–	(Zuluaga et al., 2007)
Bio-Residue from Wood Bioethanol Production	Several 100	10–20	–	(Oksman et al., 2011)
Bleached Softwood Kraft Pulp	180–280	5.0	33–47	(Orts et al., 1998)
	180±80	3.5±0.5	50	(Araki et al., 1999)
	105–141	4.5–5	23.3–28.2	(Beck-Candanedo et al., 2005)
Capim Dourado	300±93	4.5±0.86	67	(Siqueira et al., 2010a)
Cassava Bagasse	360–1,700	2–11	–	(Teixeira et al., 2009)
<i>Cladophora</i>	–	20 · 20	–	(Kim et al., 2000)
Coconut Husk Fibers	80–500	6	39±16	(Rosa et al., 2010)
	–	2.24–2.38	–	(Fahma et al., 2011)
Cotton	177–390	7	–	(Dong et al., 1998)
	170	–	10	(Ebeling et al., 1999)
	100–300	5–15	10	(Teixeira et al., 2010)
Cottonseed Linter	350±70	40±8	9	(Lu et al., 2005)
	170–490	40–60	–	
Curatá	80–170	6–10	13–17	(Corrêa et al., 2010)
Date Palm Tree (rachis/leaflets)	260/180	6.1	43/30	(Bendahou et al., 2009)
Eucalyptus Wood Pulp	147±7	4.8±0.4	30.6	(Beck-Candanedo et al., 2005)
	145	6	24	(de Mesquita et al., 2010)
Flax	100–500	10–30	15	(Cao et al., 2007)
Grass of Korea (<i>genus Zoysia</i>)	200–700	10–60	–	(Pandey et al., 2008; Pandey et al., 2009)
Hemp	Several 1,000	30–100	–	(Wang et al., 2007)
Kenaf	158	12	13	(Kargarzadeh et al., 2012)
<i>Luffa cylindrica</i>	242	5.2	47	(Siqueira et al., 2010c)

Source	L (nm)	D (nm)	L/D	Reference
MCC	150–300	3–7	–	(Kvien et al., 2005)
Mengkuang Leaves	50–400	5–25	10–20	(Sheltami et al., 2012)
Mulberry	400–500	20–40	–	(Li et al., 2009)
Pea Hull	240–400	7–12	34	(Chen et al., 2009)
Ramie	350–700	70–120		(Lu et al., 2006; Habibi and Dufresne, 2008; Habibi et al., 2008; de Menezes et al., 2009)
	150–250	6–8		
Recycled Pulp	100–1,800	30–80	–	(Filson et al., 2009)
Rice Husk	–	15–20	10–15	(Johar et al., 2012)
Rice Straw	117–270	5–30	–	(Lu and Hsieh, 2012)
Sisal	250	4	60	(Garcia et al., 2006)
	215	5	43	(Siqueira et al., 2009; Siqueira et al., 2010a)
Sugar Beet Pulp	210	5	42	(Azizi Samir et al., 2004)
Sugarcane Bagasse	200–310	2–6	64	(Teixeira et al., 2010b)
Tunicin	100–Several 1,000	10–20	67	(Favier et al., 1995a; Favier et al., 1995b)
Wheat straw	150–300	5	45	(Helbert et al., 1996)

Dufresne, Nanocellulose: From Nature to High-Performance Tailored Materials, de Gruyter, 2012

Renforcement Potentiel des CNC

Material	Method	E_L (GPa)	E_T (GPa)	Reference
Cellulose I	Calculation	77–121		(Meyer and Lotmar, 1936)
		56		(Treloar, 1960)
Bleached ramie fibers (cellulose I)	X-ray diffraction	134		(Sakurada et al., 1962)
Fortisan H fibers (cellulose II)	X-ray diffraction	70–90		(Mann and Roldan-Gonzales, 1962)
Cellulose I	Calculation	172.9*		(Tashiro and Kobayashi, 1985)
		70.8**		
		76	51–57	(Jaswon et al., 1968)
Cellulose (two hydrogen bonds – cellulose I)	Calculation	136 ± 6		(Kroon-batenburg et al., 1986)
Cellulose (one hydrogen bond – cellulose II)		89 ± 4		
Ramie fibers (cellulose I)	X-ray diffraction	122–135		(Matsuo et al., 1990)
Mercedized ramie fibers (cellulose II)		106–112		
Cellulose I	Calculation	167.5	11	(Tashiro and Kobayashi, 1991)
Cellulose II		162.1	50	
Purified ramie fibers (cellulose I)	X-ray diffraction	138		(Nishino et al., 1995)
Polynosics (cellulose II)		88		
Cellulose III _I		87		
Cellulose III _{II}		58		
Cellulose IV _I		75		
Cellulose I	Calculation	134–135		(Reiling and Brickmann, 1995)
Cellulose II		83		
Cellulose II	Calculation	155	24–51	(Ganster and Blackwell, 1996)
Cellulose I _α	Calculation	127.8		(Neyertz et al., 2000)
Cellulose I _β		115.2		
Cellulose I _β	Raman	143		(Šturcova et al., 2005)
Cellulose I _β	Calculation	124–155		(Tanaka and Iwata, 2006)

Material	Method	E_L (GPa)	E_T (GPa)	Reference
Cellulose I _α		136–155*		(Eichhorn and Davies, 2006)
Cellulose I _β	Calculation	114–117**		
		116–149*		
Cellulose II		124–127**		
		109–166*		
		101–106**		
Cellulose I _β	Calculation	156 at 300 K 117 at 500 K		(Bergensträhle et al., 2007)
Cellulose I	Raman	57–105		(Rusli and Eichhorn, 2008)
Ramie fibers (cellulose I)	Inelastic X-ray scattering	220	15	(Diddens et al., 2008)
TEMPO-oxidized Cellulose I _β	AFM	145		(Iwamoto et al., 2009)
Acid hydrolyzed Cellulose I _β		150		
Wood	AFM		18–50	(Lahiji et al., 2010)
Disaccharide cellulose I _β	Calculation	85.2*/37.6**		(Cintrón et al., 2011)
Disaccharide cellulose I _β		99.7*/33.0**		
Extended cellulose I _β chains (10–40 glucoses)		126.0*/63.3**		

* with intramolecular hydrogen bondings

** without intramolecular hydrogen bondings

Table 1.4: Longitudinal (E_L) and transverse (E_T) moduli of crystalline cellulose.

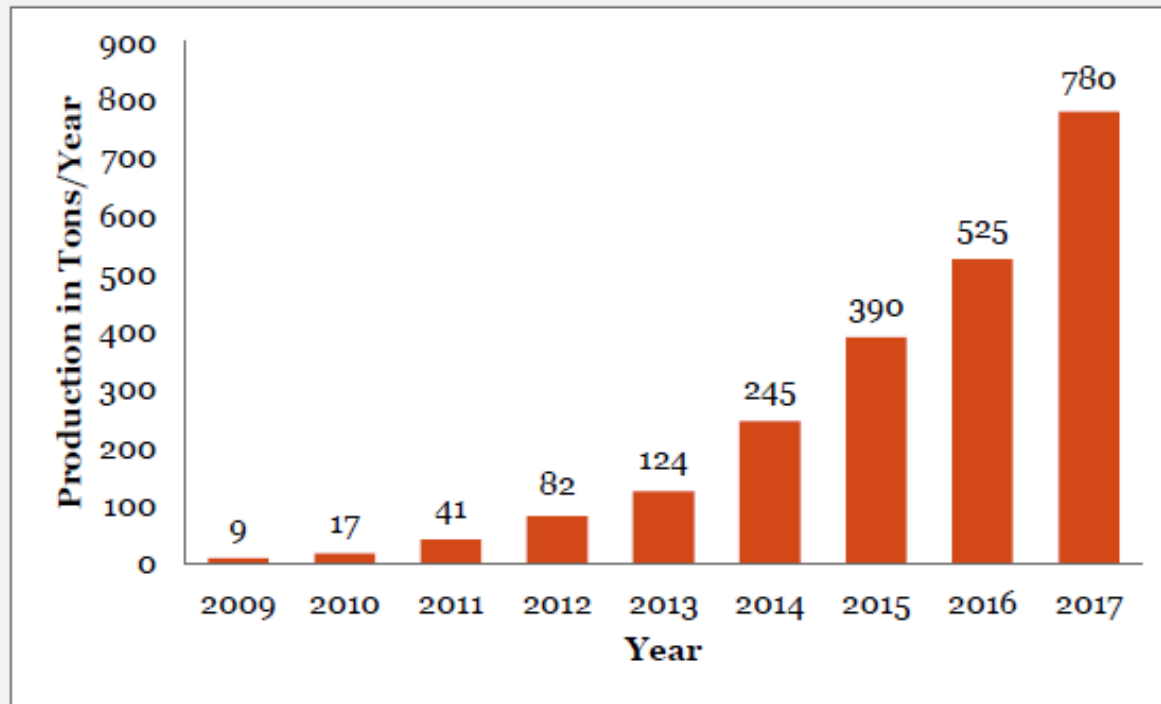
Dufresne, Nanocellulose: From Nature to High-Performance Tailored Materials, de Gruyter, 2012

Vers l'industrialisation...

Industry or University	Country	Announced production amounts	CNC characteristic	Cellulose source	Type of process Product name
FPInnovations	Canada	3 Kg/day	sulfated, redispersible in water	Bleached kraft softwood pulp	Pilot plant
CelluForce	Canada	1000 Kg/day	sulfated, redispersible in water	Softwood (or hardwood or other)	Demonstration plant Allure™ Impact™
Univ Maine*	USA	? Kg/day	NCC	Pilot Plant / Commercial grade ready to order	Pilot Plant / Commercial grade ready to order
Alberta Innovates	Canada	100 Kg/week	sulfated	?	Pilot plant
BioVision*	Canada	4 tons/year	carboxylated	Bacterial	Pilot plant NANOCEL™
Melodea ***	Israel-Sweden	?	?	Paper sludge	?
US Forest Service	USA	50 Kg/week		?	Pilot plant
AFM and BGB**	Canada	?	?	Hemp, straw	In progress
Research university or private sector laboratories	Worldwide	< 0.05 Kg/day (per lab)		All kinds	Lab scale

Vers l'industrialisation...

Figure 8: Nanocellulose production volumes tons per year, all types, forecast to 2017

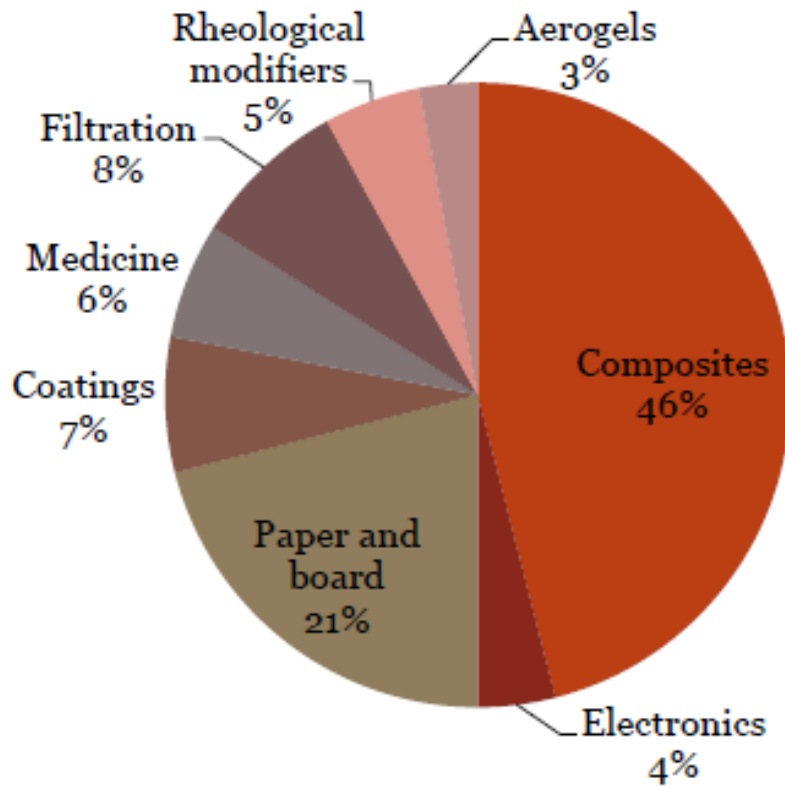


Source: Future Markets, Inc.

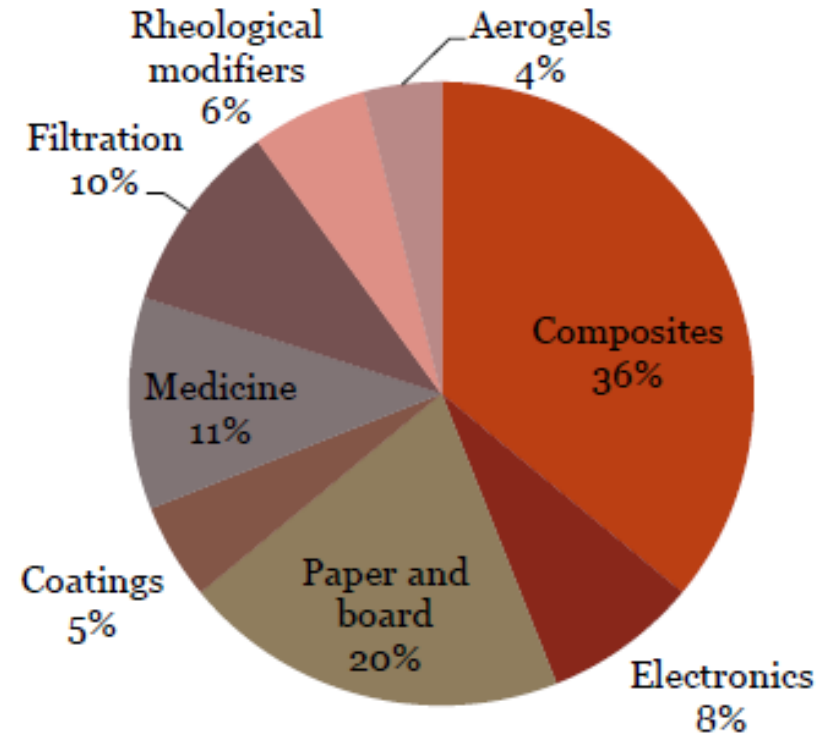
Source: Nanocellulose market study, Future Markets Inc, 2012

Applications potentielles de la nanocellulose

2011

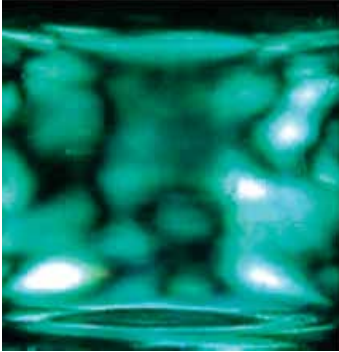


2017

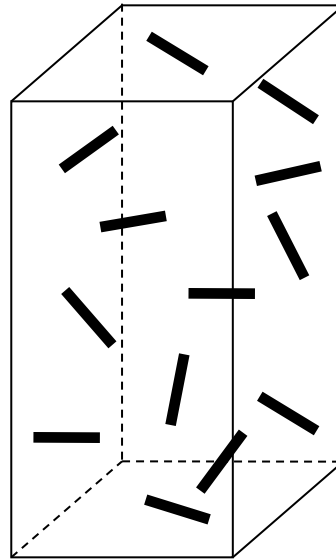


Source: Nanocellulose market study, Future Markets Inc, 2012

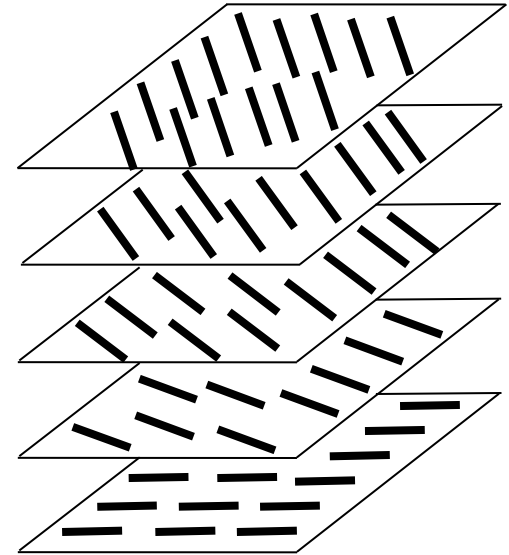
Suspensions aqueuses de CNC

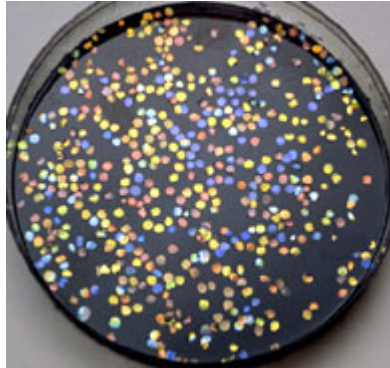


Phase isotrope



Phase chiral nématique





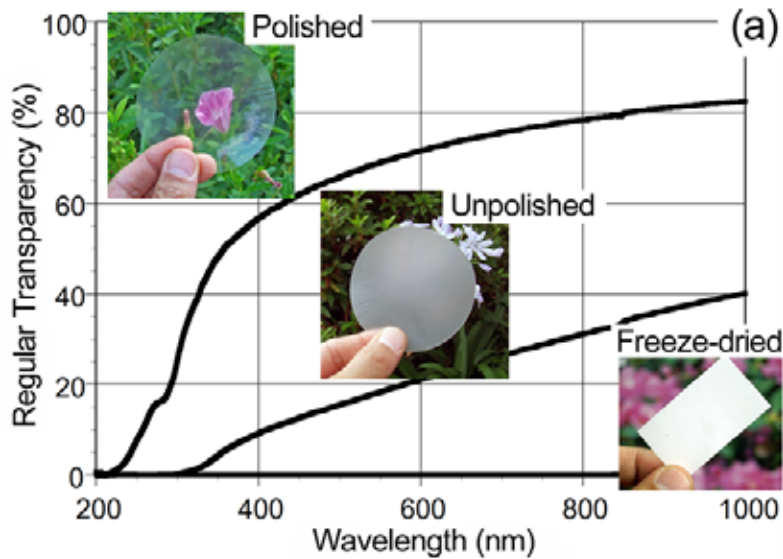
Confettis de film de cellulose chirale nématique . Chaque couleur a été obtenue à partir de suspensions avec différentes teneurs en NaCl (Revol et al., 1997)

Applications

Papiers infalsifiables
Barrières réfléchissantes UV
ou IR



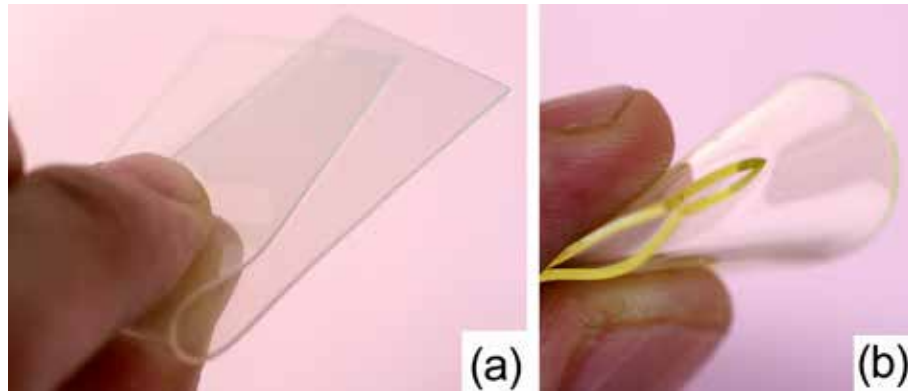
Propriétés optiques



Nogi et al., 2009



Flexibilité et transparence d'un film de 65 μm de résine acrylique renforcée avec 60% en poids de nanofibres de BC (Yano et al., 2005)



Film de résine acrylique nanocomposite pliable et transparent de 0,7 mm d'épaisseur renforcée avec 5% en poids de nanofibres de BC; et film de résine acrylique pure plus fragile de même épaisseur (Nogi and Yano, 2008)

Applications

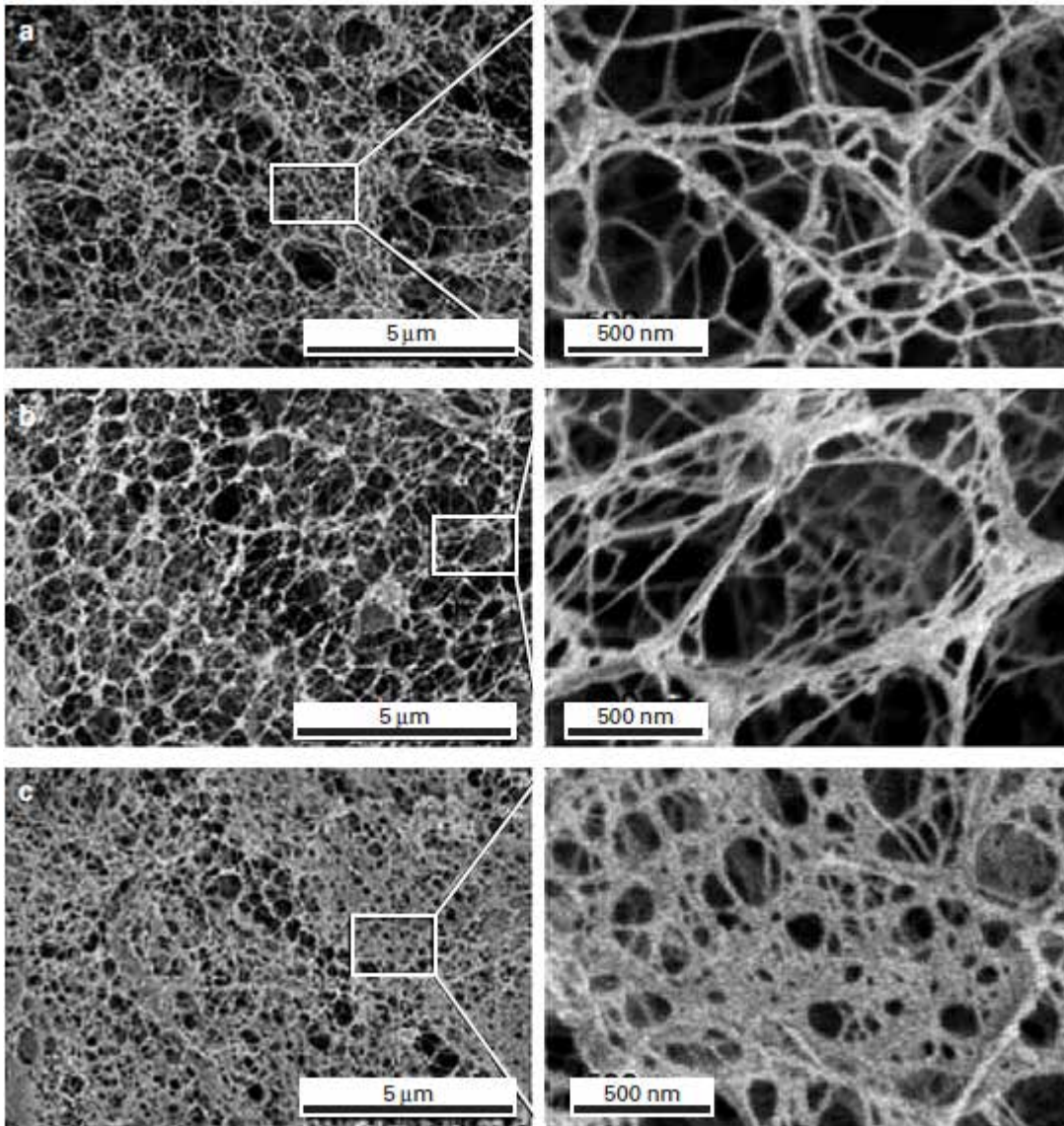
Electronique (circuits flexibles)
Energie (panneaux solaires)

Mousses et aérogels

Densité

- (a) 7 kg.m^{-3}
- (b) 32 kg.m^{-3}
- (c) 79 kg.m^{-3}

Applications
Supports poreux



Sehaqui et al., 2010

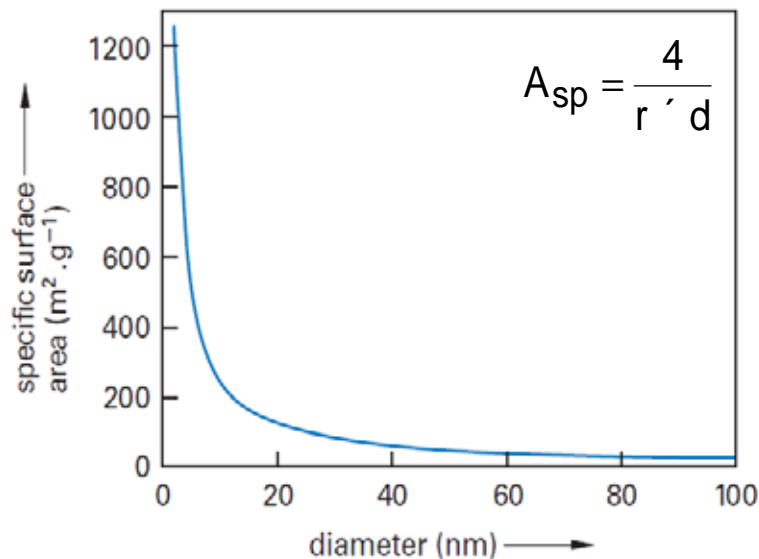
Nanoparticules vs. microparticules

☒ Augmentation de surface spécifique ($\sim 100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ vs. $\sim 1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)

- La distance moyenne inter-particules diminue lorsque leur taille diminue
→ interactions particule-particule

☒ Propriétés améliorées à faible taux en charge sans effet néfaste sur la résistance à l'impact et la déformation plastique

- Réduction de la diffusion des gaz (effet barrière)
- Comme ces nanofibrilles ne contiennent que peu de défauts, leur module est proche de celui issu de la chimie théorique et potentiellement supérieur à l'acier et similaire au Kevlar



Material	Modulus (GPa)	Density (g.cm ⁻³)	Specific Modulus (J.g ⁻¹)
Glass	70	2.6	27
Kevlar	60-125	1.45	41-86
Steel	200-220	8	25
MFC	100	1.5-1.6	65
CNC	130	1.5-1.6	85

Mise en œuvre de nanocomposites – Première étude

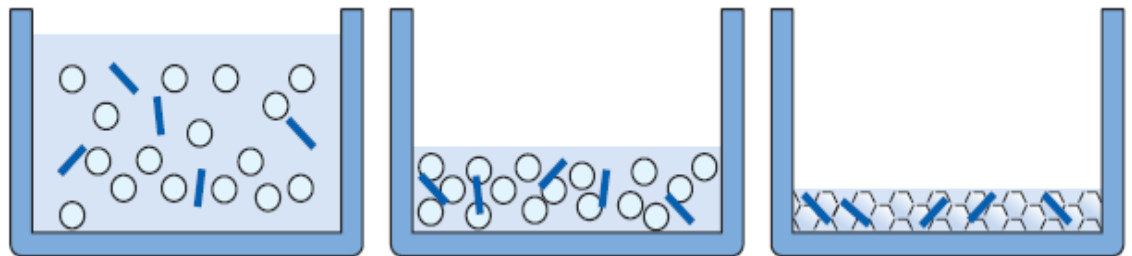
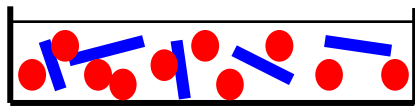
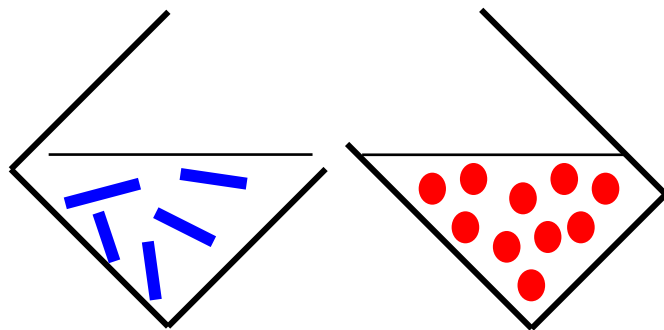
CNC de tunicine / poly(S-co-BuA)

Milieu privilégié de mise en œuvre = eau

Matrice = polymère hydrosoluble ou latex

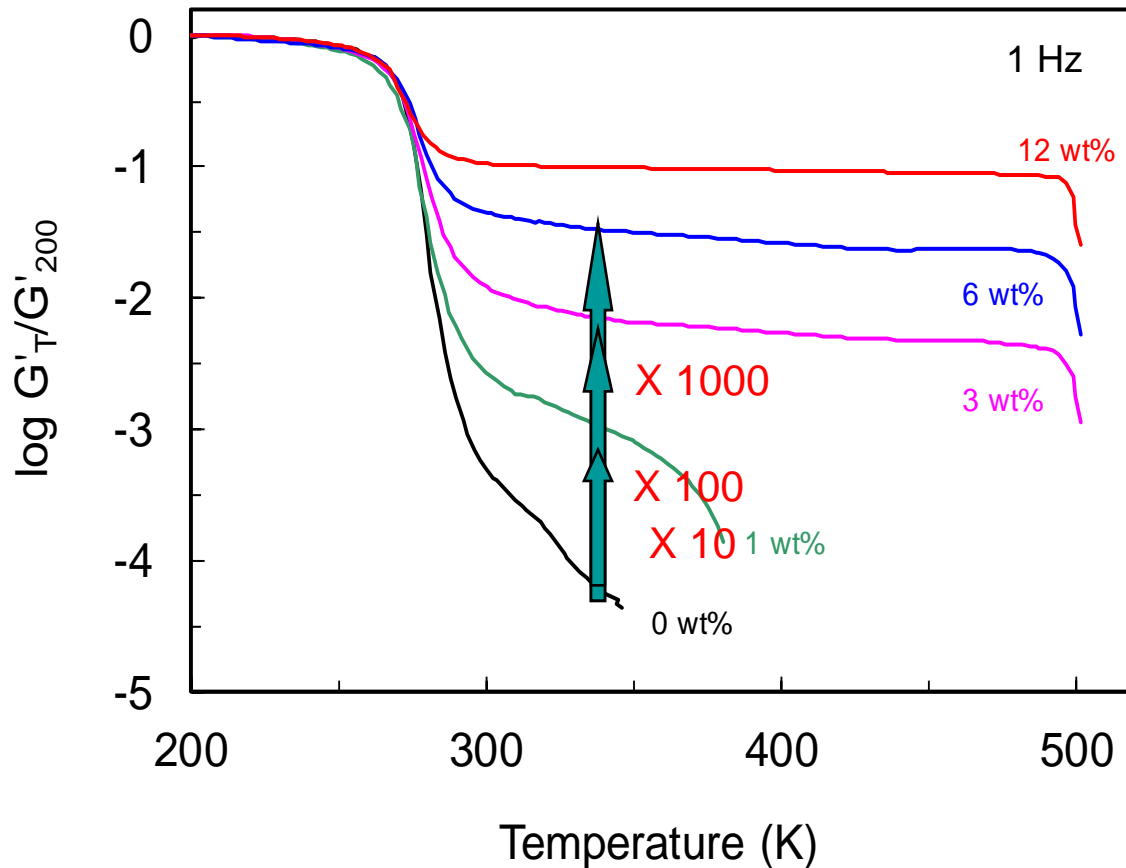


évaporation de l'eau ($T > T_g$) ® coalescence ® film nanocomposite



Propriétés mécaniques

CNC de tunicine / poly(S-co-BuA)

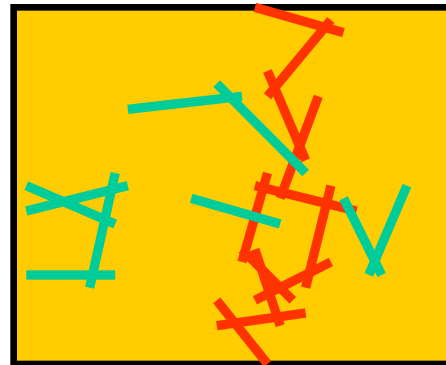
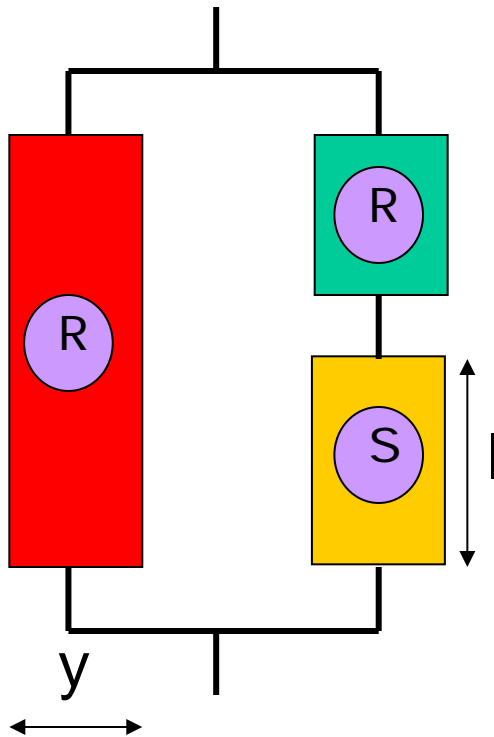


Effet de renfort important à $T > T_g$

Stabilisation thermique jusqu'à 500 K ($f_R > 1\%$) (dégradation de la cellulose)

Percolation

CNC de tunicine / poly(S-co-BuA)



$$G = \frac{(1 - 2y + yf_R)G_S G_R + (1 - f_R)y G_R^2}{(1 - f_R)G_R + (f_R - y)G_S}$$

if $G_R \gg G_S$ \Rightarrow $G = y G_R$

$$y = 0 \quad \text{for } f_R < f_{RC}$$

$$y = f_{RC}^{\frac{a}{b}} \frac{f_R - f_{RC}}{1 - f_{RC}} \quad \text{for } f_R > f_{RC}$$

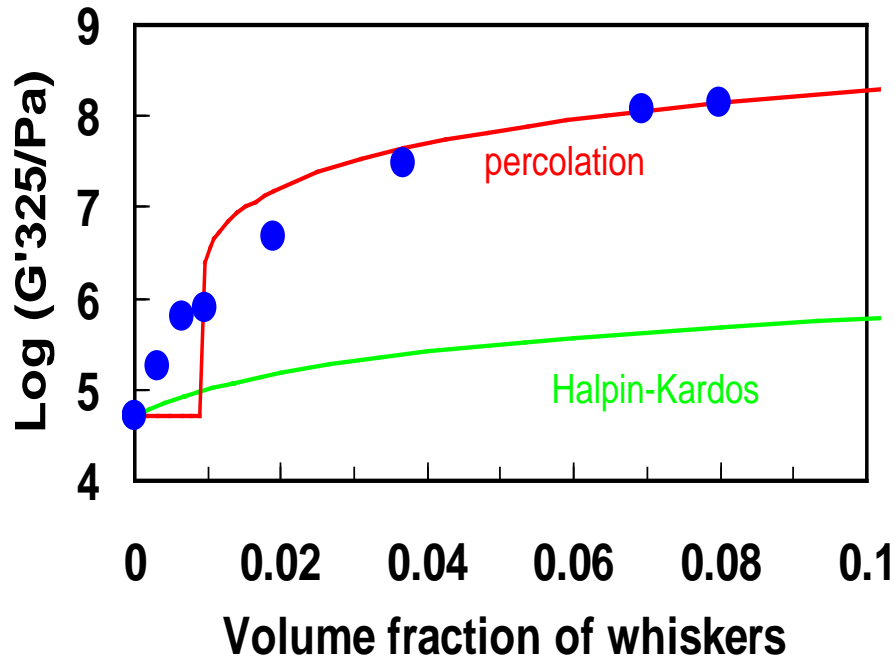
Réseau percolant de CNC:
 $E_R = 15 \text{ GPa}$ \otimes $G_R = 5 \text{ GPa}$

$L/d = 67$ \otimes $f_{RC} = 1\%$
 $b = 0.4$ (système 3D)

y = fraction volumique percolante de la phase rigide
 f_R = fraction volumique de phase rigide
 f_{RC} = fraction volumique critique au seuil de percolation
 b = exposant critique
 G_R = module du réseau percolant de CNC

Percolation mécanique

CNC de tunicine / poly(S-co-BuA)



Bon accord entre données expérimentales et prédites

Interactions fortes entre nanocristaux (liaisons H)
® formation d'un réseau rigide de CNC pour $f_R > f_{RC}$

Percolation mécanique

- ➔ Effet de renfort important
- ➔ Stabilisation thermique du module du composite

(évaporation d'eau = processus lent)

Phénomène similaire aux propriétés mécaniques élevées observées pour une feuille de papier résultant des interactions hydrogènes qui maintiennent le réseau percolant de fibres

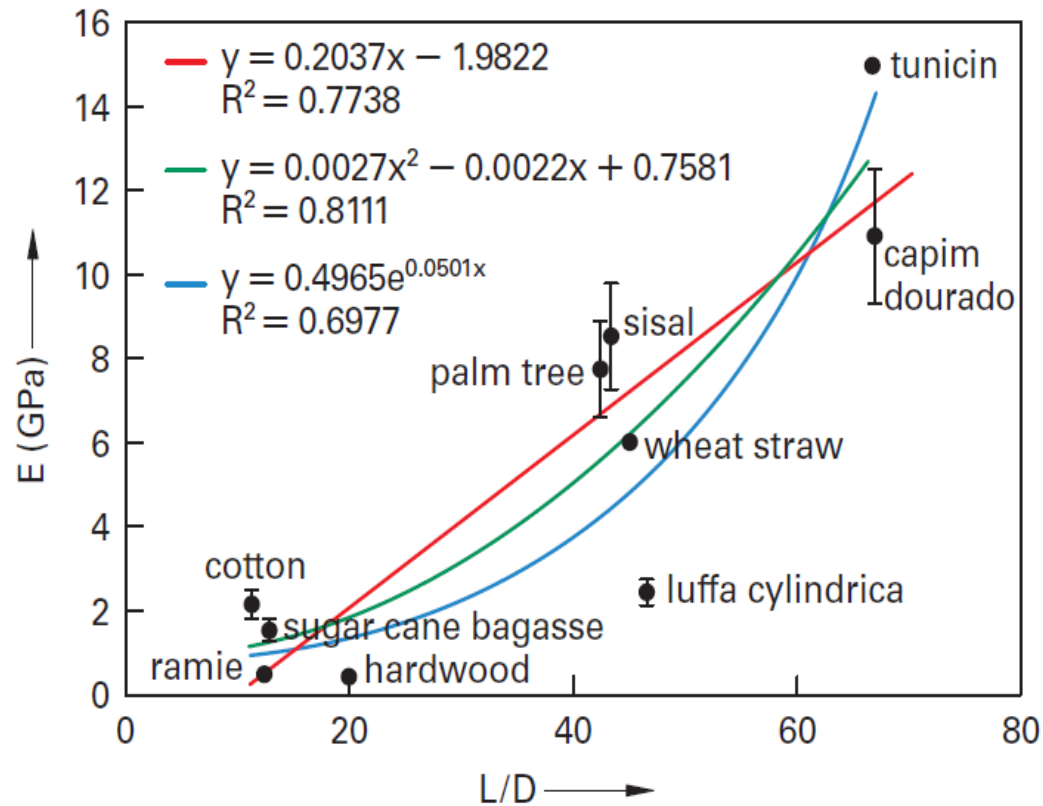
Nanocristaux de cellulose

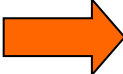
	CNC			
Source	L (nm)	D (nm)	L/D	percolation threshold (vol%)
Cotton	170	15	10	7
Flax	300	20	15	4.6
Sisal	250	4	60	1.1
Luffa	183	5	37	1.8
Sugar beet Pulp	210	5	42	1.3
Palm tree rachis	260	6	43	1.3
Palm tree foliol	180	6	30	2.3
Wheat straw	220	5	45	1.6
Hard wood	200	4	50	1.4
Soft wood	200	4	50	1.4



$$f_R = \frac{0.7}{L/D}$$

Nanocristaux de cellulose

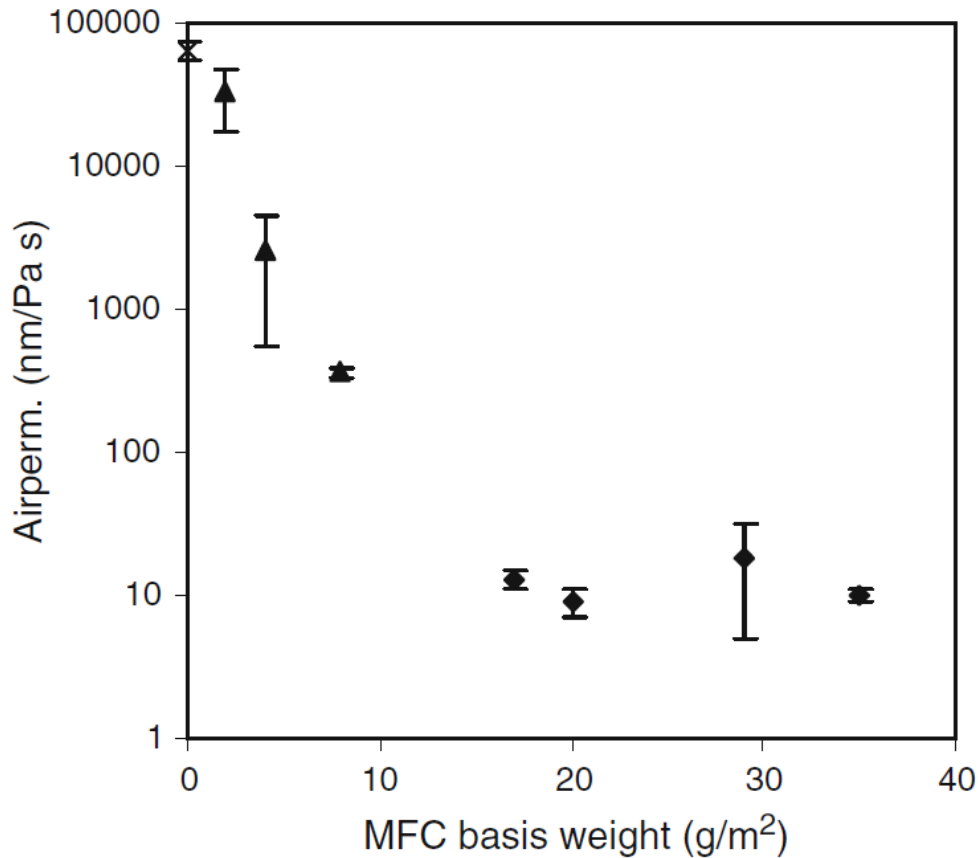


CNC à haut L/d  Faible seuil de percolation
Forte rigidité du réseau percolant de CNC

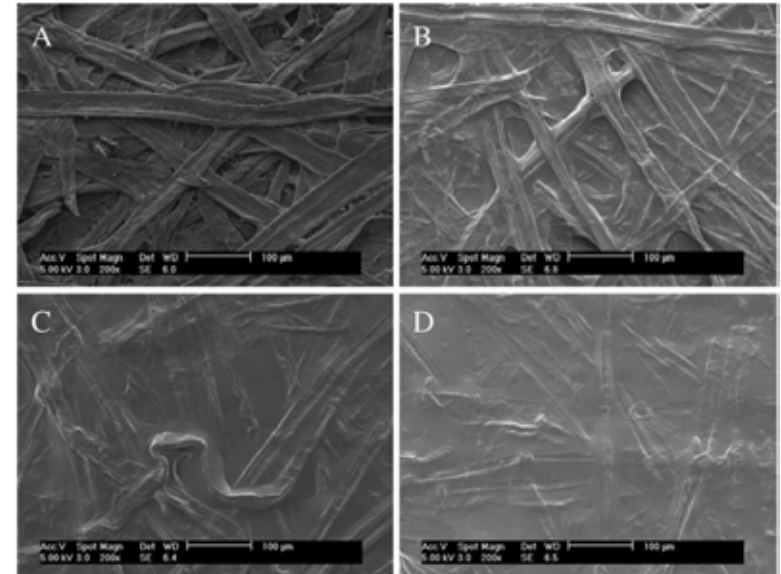
Le phénomène de percolation mécanique et donc le renfort mécanique est fortement affecté par:

- Taille/morphologie des nanoparticules
- Taille des particules de latex
- Cristallinité
- *Présence d'un plastifiant*
- Technique de mise en œuvre
- Interactions nanoparticule/matrice – Modification chimique de surface

Propriétés barrière



Syverud and Stenius, 2009



Papiers non blanchis nus (A) et couchés avec 0,9 (B), 1,3 (C) et 1,8 g/m² (D) de NFC. Echelle 100 µm (Aulin et al., 2010)

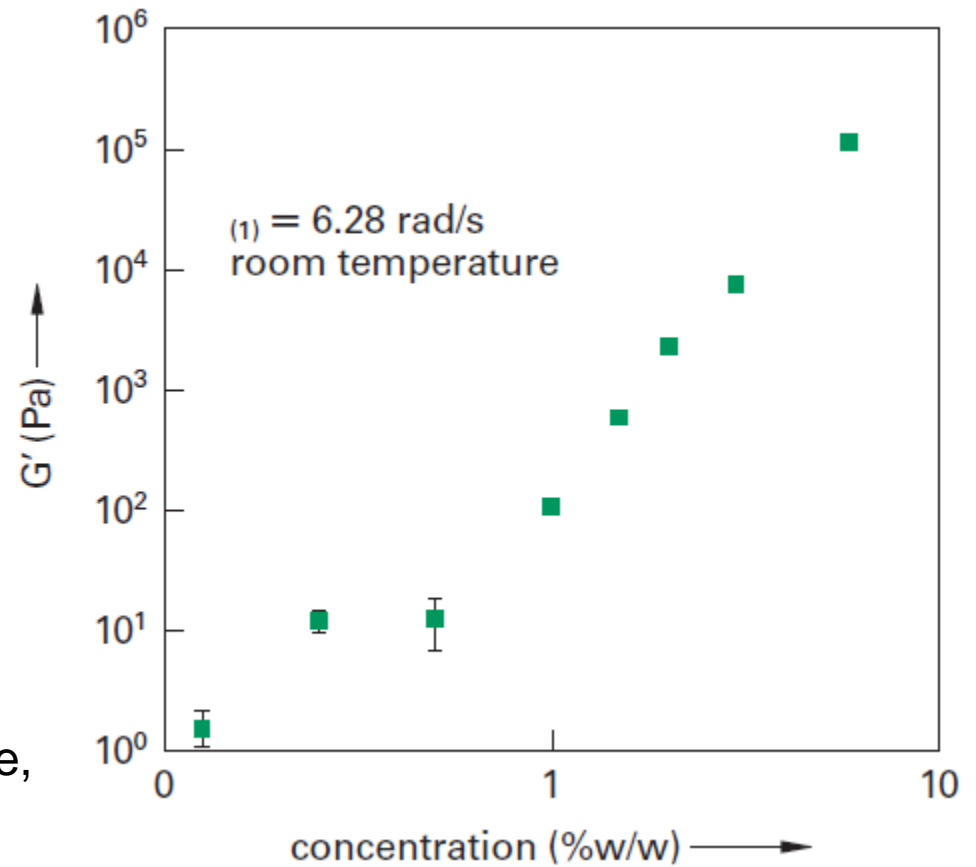
Suspension à 2 % de NFC d'eucalyptus
prétraité par voie enzymatique



Lavoine et al., 2012

Applications

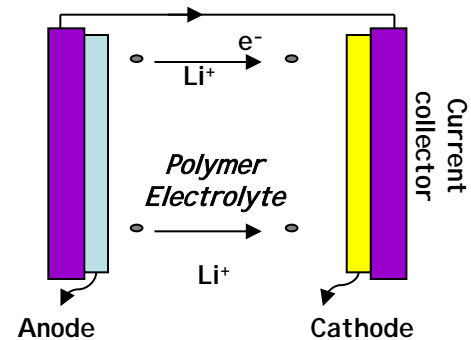
Industries alimentaire, cosmétique,
pharmaceutique



Pääkkö et al., 2007

Electrolytes polymères nanocomposites

Polymères conducteurs ioniques pour batteries au lithium (POE-LiTFSI)



Fonctions de l'électrolyte polymères

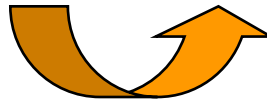
Fonction mécanique =
séparateur

Milieu de conduction ioniques =
Solvant organique pour l'ion
lithium

Electrolytes polymères nanocomposites

Conductivité ionique contrôlée
par la phase amorphe

Corrélation entre conductivité et
températures caractéristiques



$T < T_m \sim 60^\circ\text{C}$

Faible conductivité
Bonnes propriétés mécaniques

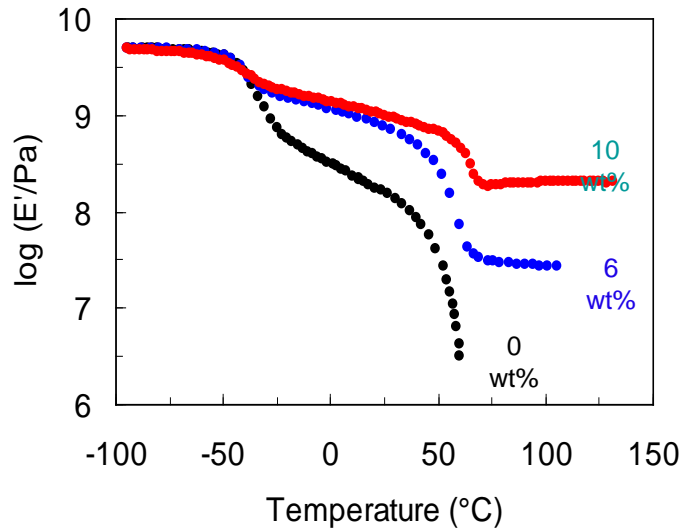
$T > T_m \sim 60^\circ\text{C}$

Forte conductivité
Faibles propriétés mécaniques

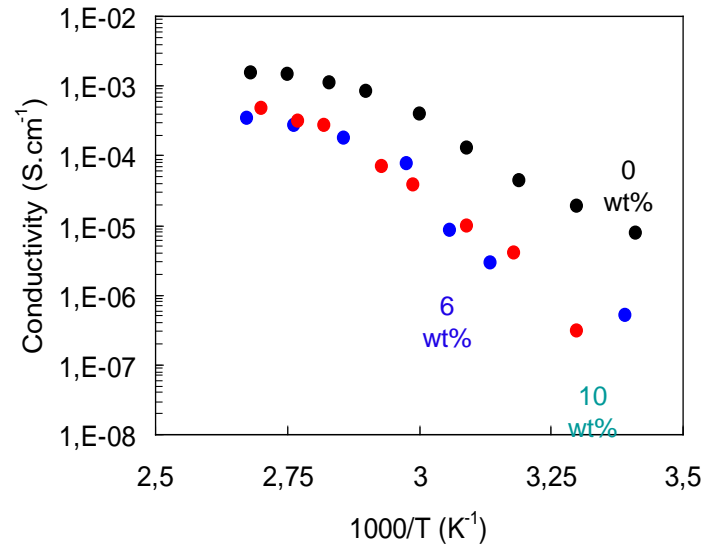
Copolymérisation, réticulation,
plastification

Electrolytes polymères nanocomposites

POE30-LiTFSI



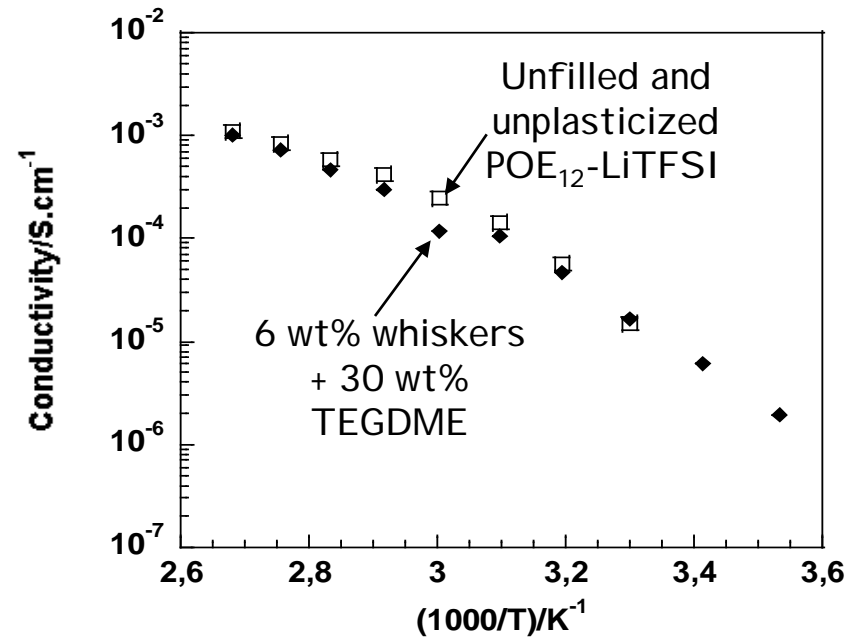
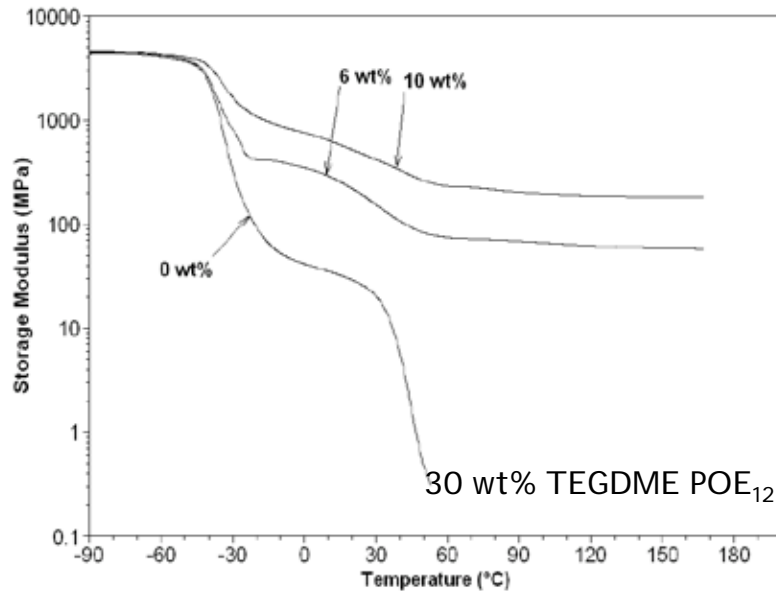
Renfort mécanique



Diminution de conductivité ionique

Electrolytes polymères nanocomposites

CNC de tunicine / POE / LiTFSI
Brevet WO2004001888

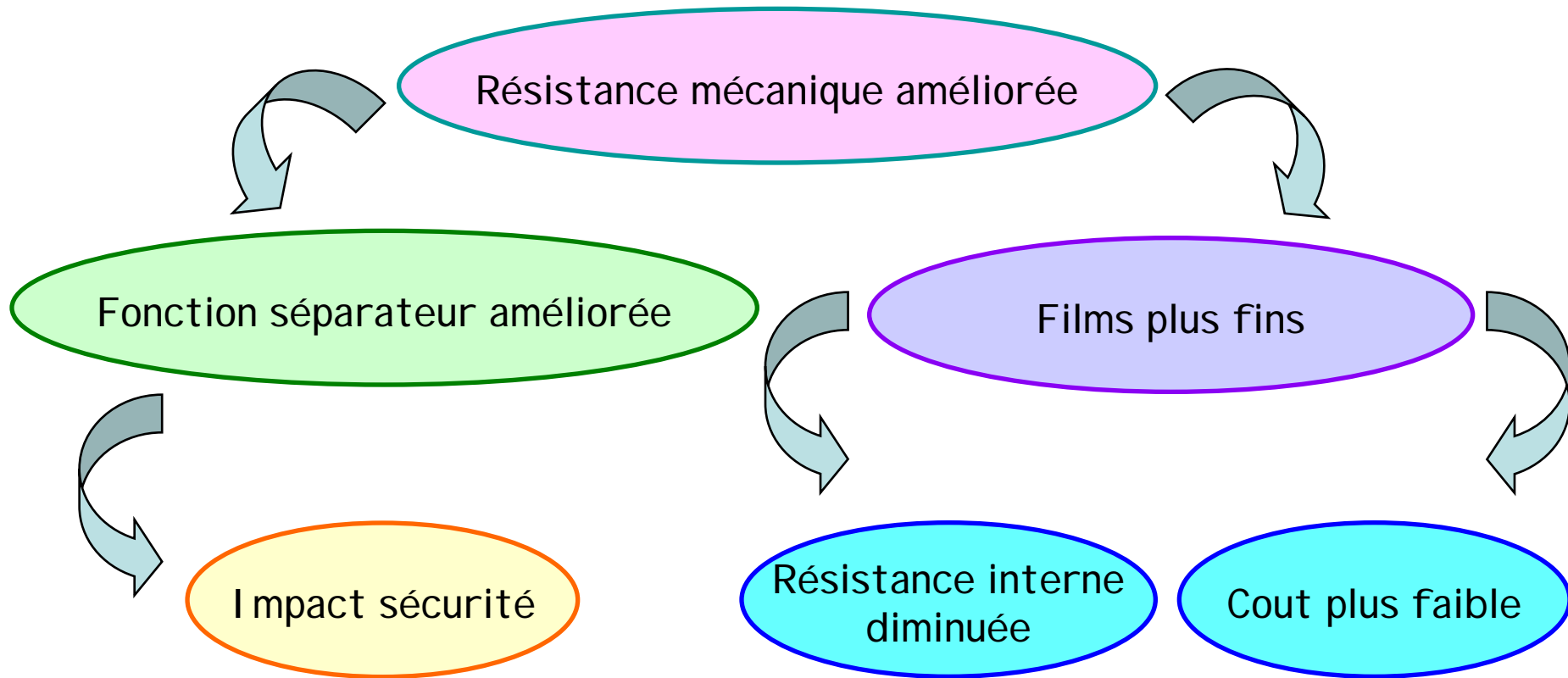


TEGDME = tetra(ethylene) glycol dimethyl ether

Electrolytes polymères nanocomposites

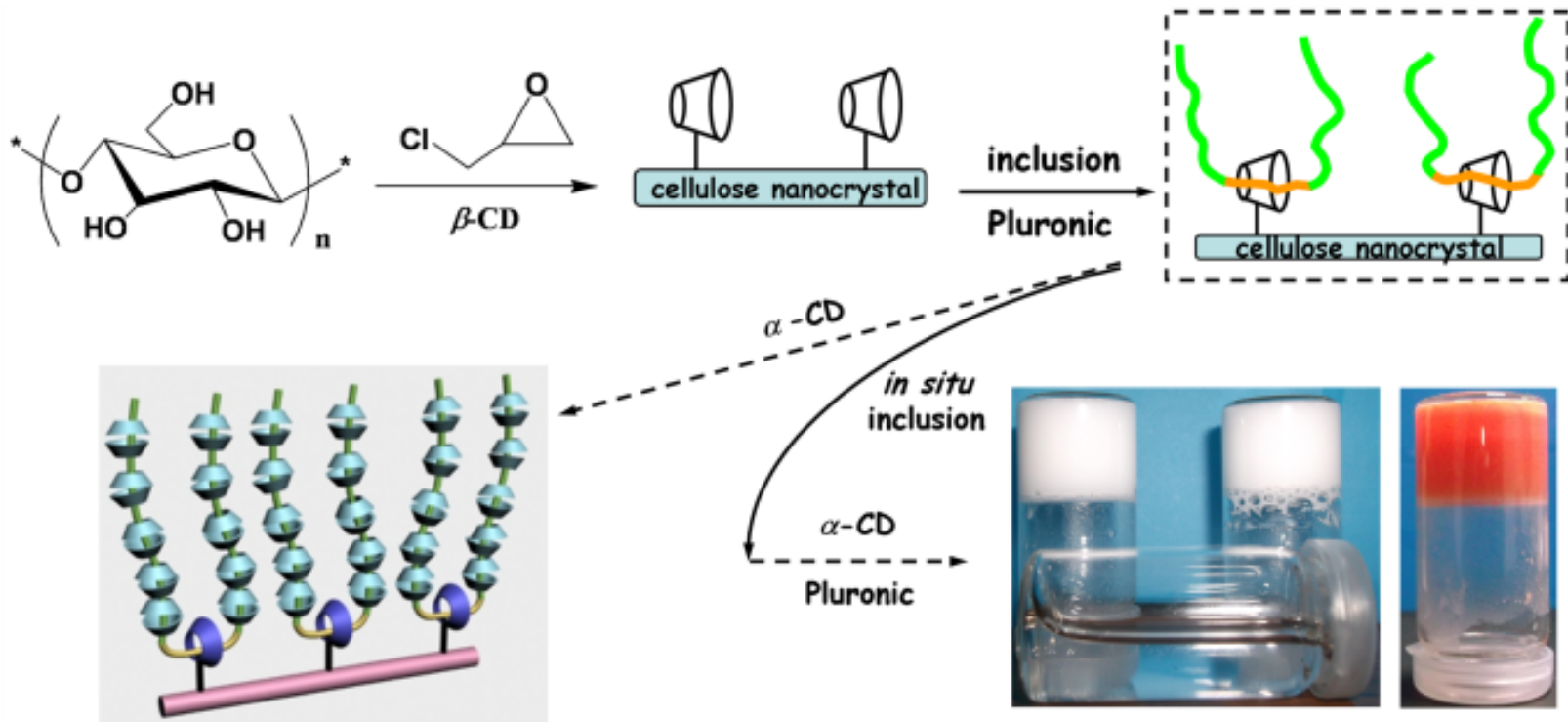
CNC de tunicine / POE / LiTFSI

Brevet WO2004001888

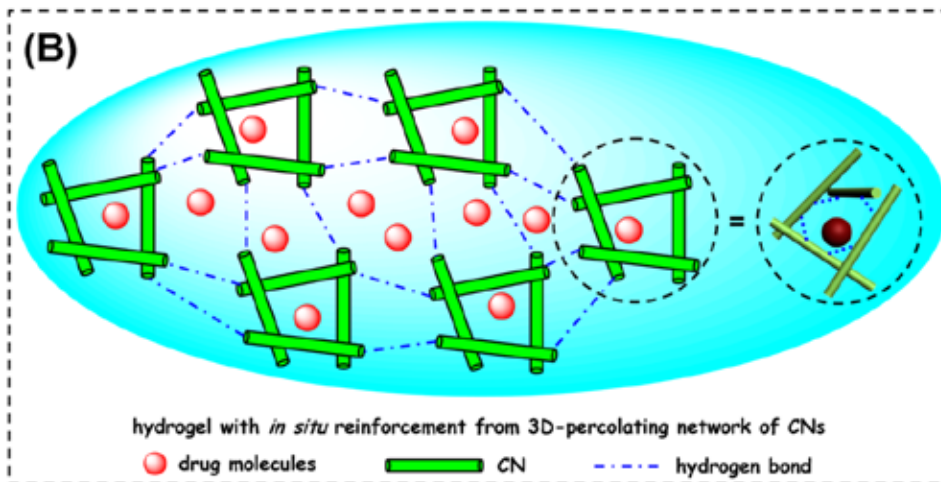
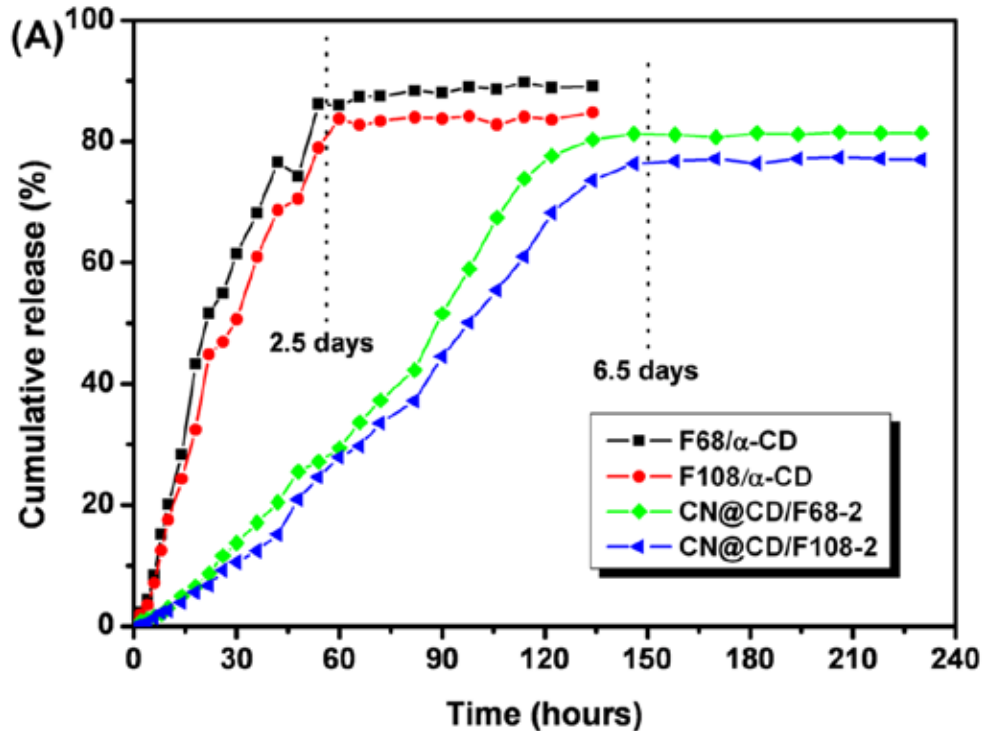


$$R = \frac{e}{S \cdot s}$$

Hydrogels supramoléculaires obtenus par inclusion hôte-invité in situ entre CNCs modifiés chimiquement et cyclodextrine



Profiles de relargage in vitro de doxorubicin



Relargage de médicaments

Relargage de médicament prolongé (retard dans la diffusion des molécules)

- Effet d'obstruction physique des CNCs
- Effet bloquant du réseau percolant

Marchés concernés par la nanocellulose

Composites (films polymères (fins) de résistance et/ou fonctionnalité améliorées)

Industrie alimentaire (épaississant)

Electronique (circuits flexibles)

Energie (batteries flexibles, batteries Li-ion, panneaux solaires)

Emballage (renforcement et propriétés barrière)

Revêtements (peintures et vernis)

Détergents

Adhésifs

Construction

Pâtes et papiers (renforcement et propriétés barrière)

Encres et impression

Filtration

Biomédical (supports en ingénierie tissulaire, peau et cartilage artificiels, pansements, substituts de vaisseaux)

Dispositifs optiques (propriétés réfléchives pour papiers de sécurité, filigranes, barrières réfléchissantes UV ou IR)

Cosmétique (épaississant)

Aérogels

Recherche sur la nanocellulose

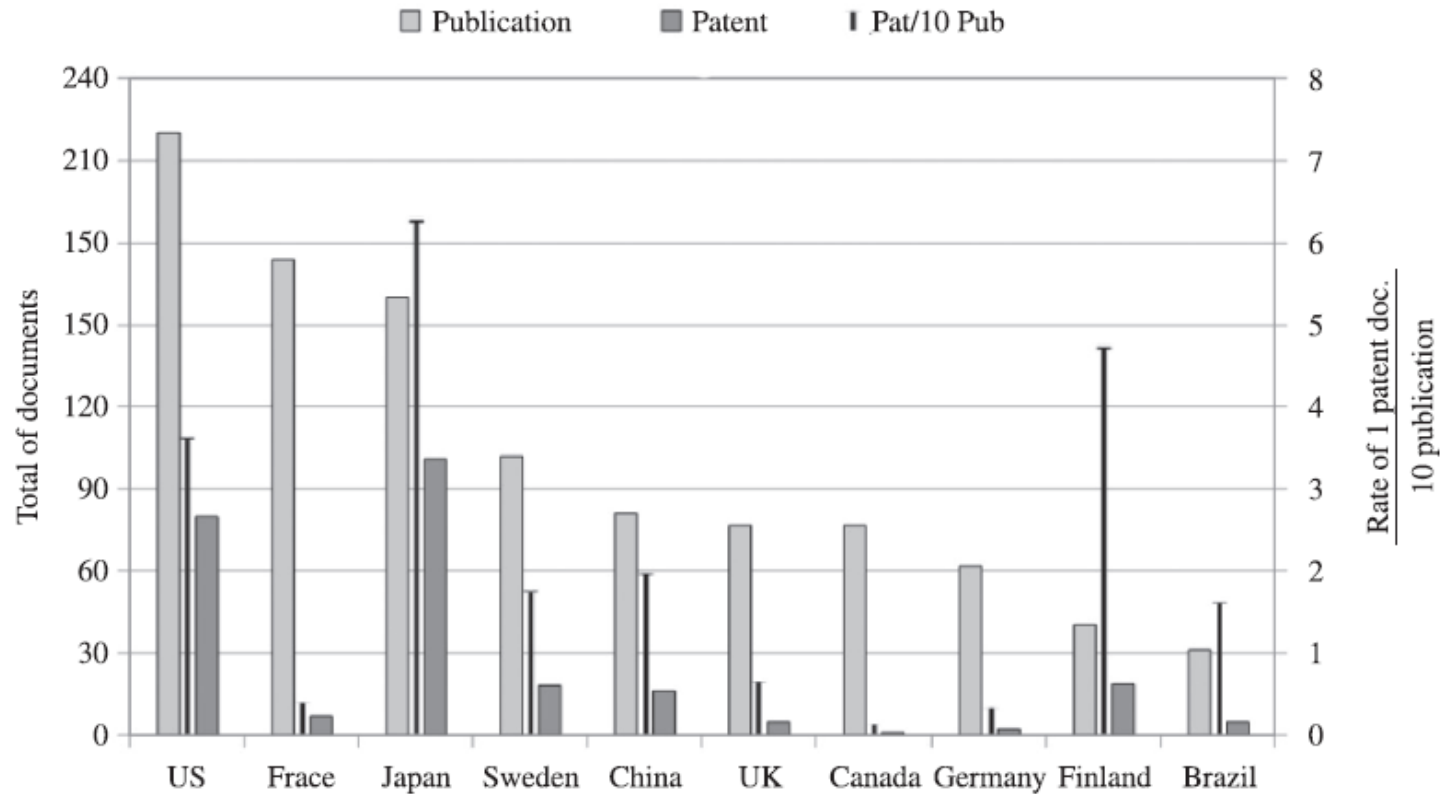


Figure 5. Country comparison in terms of publication, patent documents and rate of patent per ten publications from 2001 to 2010. Sources: Science Citation Index and Derwent Innovations Index.

Publications : US + France + Japon + Suède = 59,1%

Brevets : Japon 35,1% - US 27,8% - Finlande 6,6% - Suède 6,3% - Chine 5,6%

- ➔ Intérêt grandissant pour l'utilisation non alimentaire des ressources renouvelables et les particules nanométriques
- ➔ Polysaccharides : matériaux bon marché, abondance, renouvelable
- ➔ Préparation de nanoparticules de différentes morphologies/facteurs de forme
- ➔ Nanoparticules : propriétés mécaniques, perméabilité aux gaz et à l'eau, stabilité thermique
- ➔ Applications possibles : propriétés optiques, mécaniques, barrière, rhéologiques
- ➔ Pérennité de l'approvisionnement
- ➔ Défis: Mise en forme de nanocomposites à l'état fondu
Amélioration des propriétés en atmosphère humide

This specialist monograph provides an overview of the recent research on the fundamental and applied properties of nanoparticles extracted from cellulose, the most abundant polymer on the planet and an essential renewable resource. Currently, the literature in the field of nanocellulose is exploding. Given the rapid advancements in the field and the high level of interest within the scientific and industrial communities, this timely book will be required reading for all those working with nanocellulose in the life sciences and bio-based applications, biological, chemical and agricultural engineering, organic chemistry and materials science. The author pioneered the use of cellulose nanoparticles (cellulose nanocrystals or whiskers and cellulose microfibrils) in nanocomposite applications. The book combines a general introduction to cellulose and basic techniques with more advanced chapters on specific properties and applications of nanocellulose.

- Overview of essential techniques for the preparation of nanocellulose and its chemical modification
- Rheological behavior of nanocellulose suspensions and self-assembly
- Processing methods for nanocellulose-based nanocomposites
- Description of the thermal, mechanical, swelling and barrier properties of nanocellulose-based nanocomposites
- Full color illustrations



Alain Dufresne
is Professor of Polymer and
Biocomposites at Grenoble
Institute of Technology, France.



9 783110 254563

www.degruyter.com
ISBN 978-3-11-025456-3

Alain Dufresne
NANOCELLULOSE

DE GRUYTER

Alain Dufresne

NANO-CELLULOSE

FROM NATURE TO HIGH PERFORMANCE
TAILORED MATERIALS

DE
G

DE
G

Merci pour votre attention

