



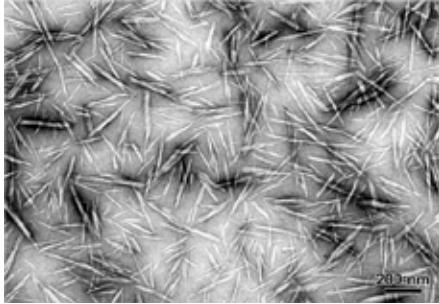
# Stratégies de mise en œuvre de nanocomposites à base de nanocellulose

Alain Dufresne

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

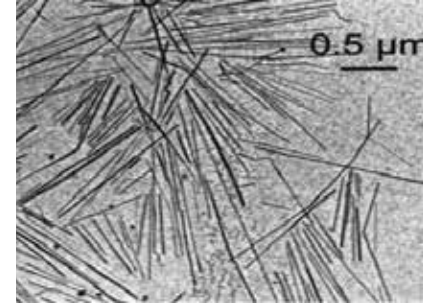
Colloque annuel du CRMR, Trois Rivières, 14 mai 2014

# Hiérarchie de structure de la fibre cellulosique



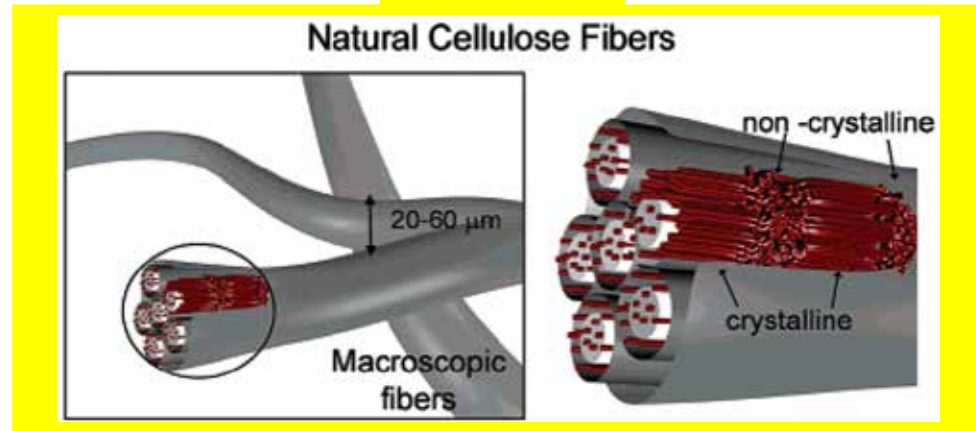
Habibi et al., 2008

Nanocristaux de cellulose (CNC)



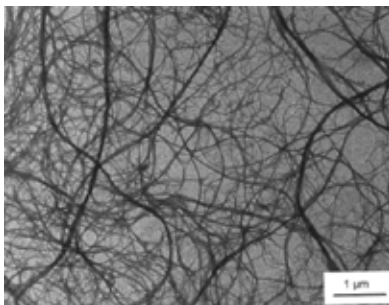
Anglès and Dufresne, 2000

**Hydrolyse  
acide**



Adapted from Pääkkö, et al. 2007

**Cisaillement  
mécanique**



Dufresne et al., 1997

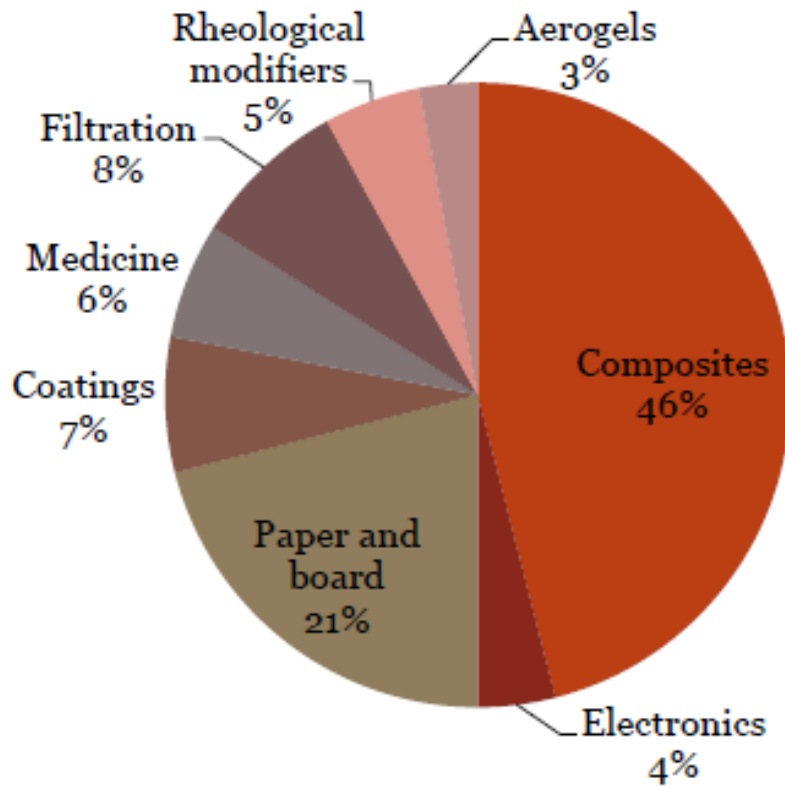
Nanofibrilles de cellulose (NFC)



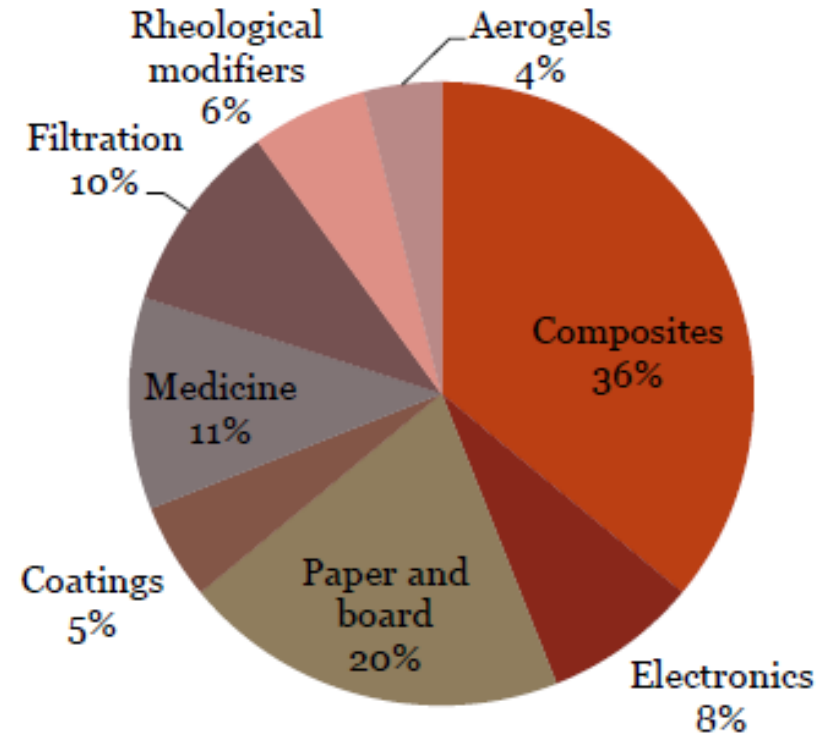
Malainine et al., 2003

# Applications potentielles de la nanocellulose

2011



2017



Source: Nanocellulose market study, Future Markets Inc, 2012

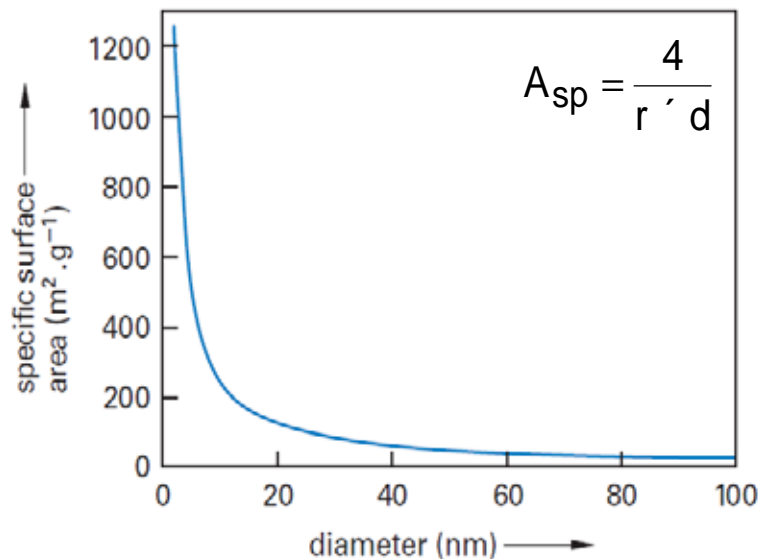
## Nanoparticules vs. microparticules

☒ 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

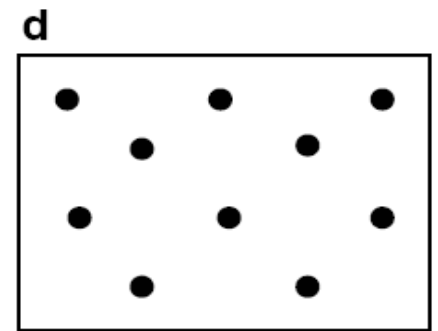
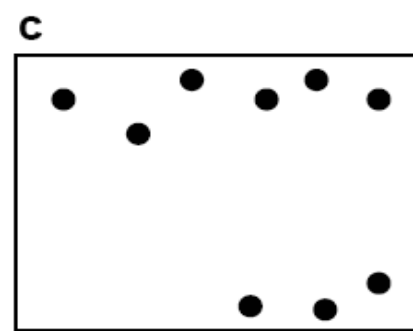
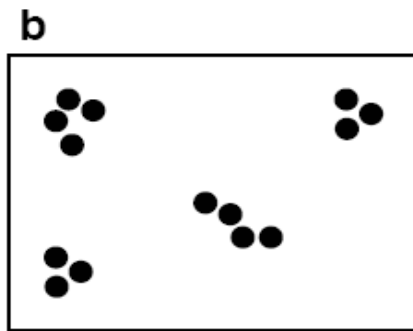
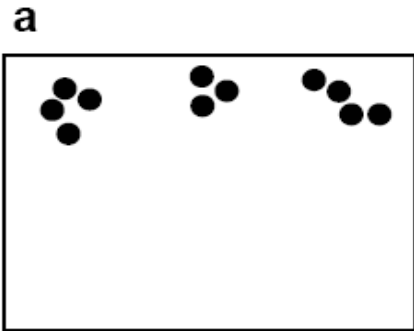
- Réduction de la diffusion des gaz (effet barrière)
- Comme ces nanofibrilles ne contiennent que peu de défauts, leur module est proche de celui issu de la chimie théorique et potentiellement supérieur à l'acier et similaire au Kevlar



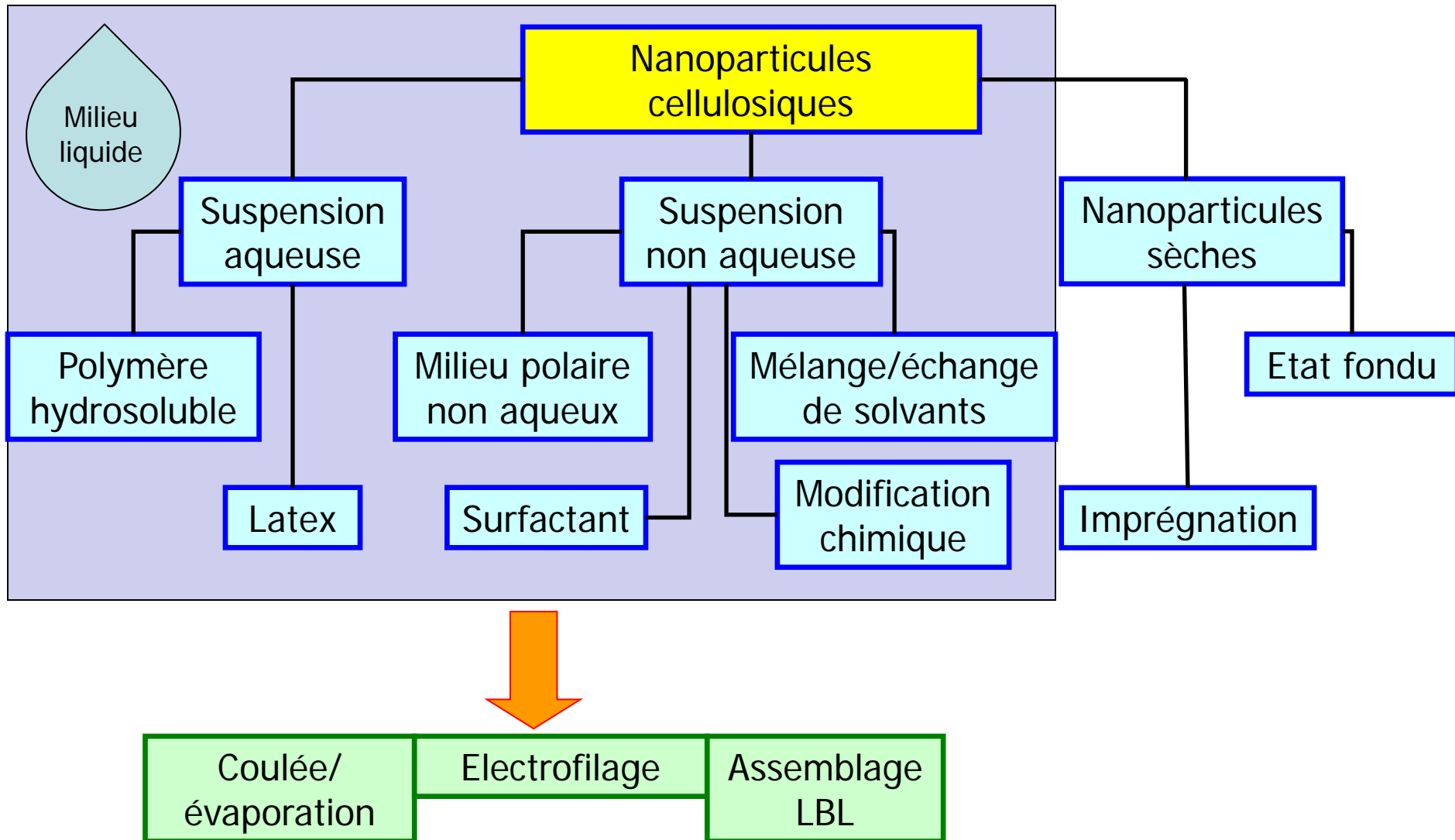
Material	Modulus (GPa)	Density (g.cm <sup>-3</sup> )	Specific Modulus (J.g <sup>-1</sup> )
Glass	70	2.6	27
Kevlar	60-125	1.45	41-86
Steel	200-220	8	25
MFC	100	1.5-1.6	65
CNC	130	1.5-1.6	85

Concept de dispersion and distribution de nanoparticules :

- (a) Mauvaise dispersion et distribution,
- (b) Mauvaise dispersion et bonne distribution,
- (c) Bonne dispersion et mauvaise distribution,
- (d) Bonne dispersion et distribution.

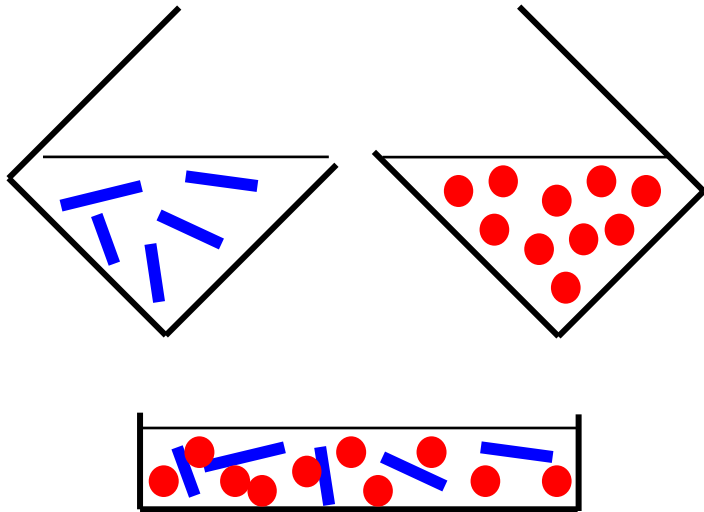


# Mise en œuvre de nanocomposites

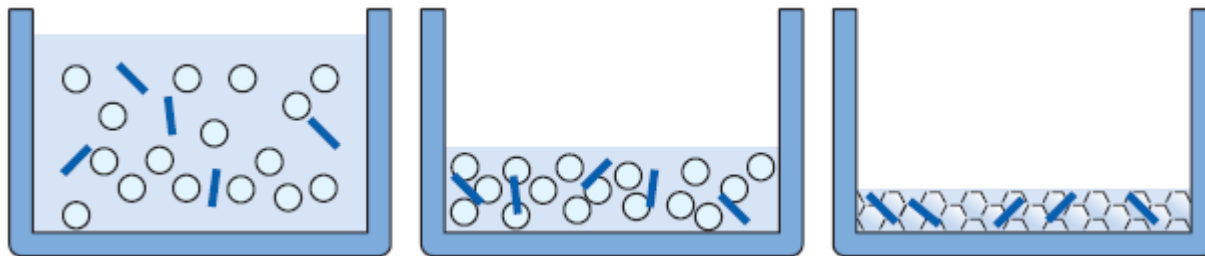


# Mise en œuvre de nanocomposites – Première étude

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

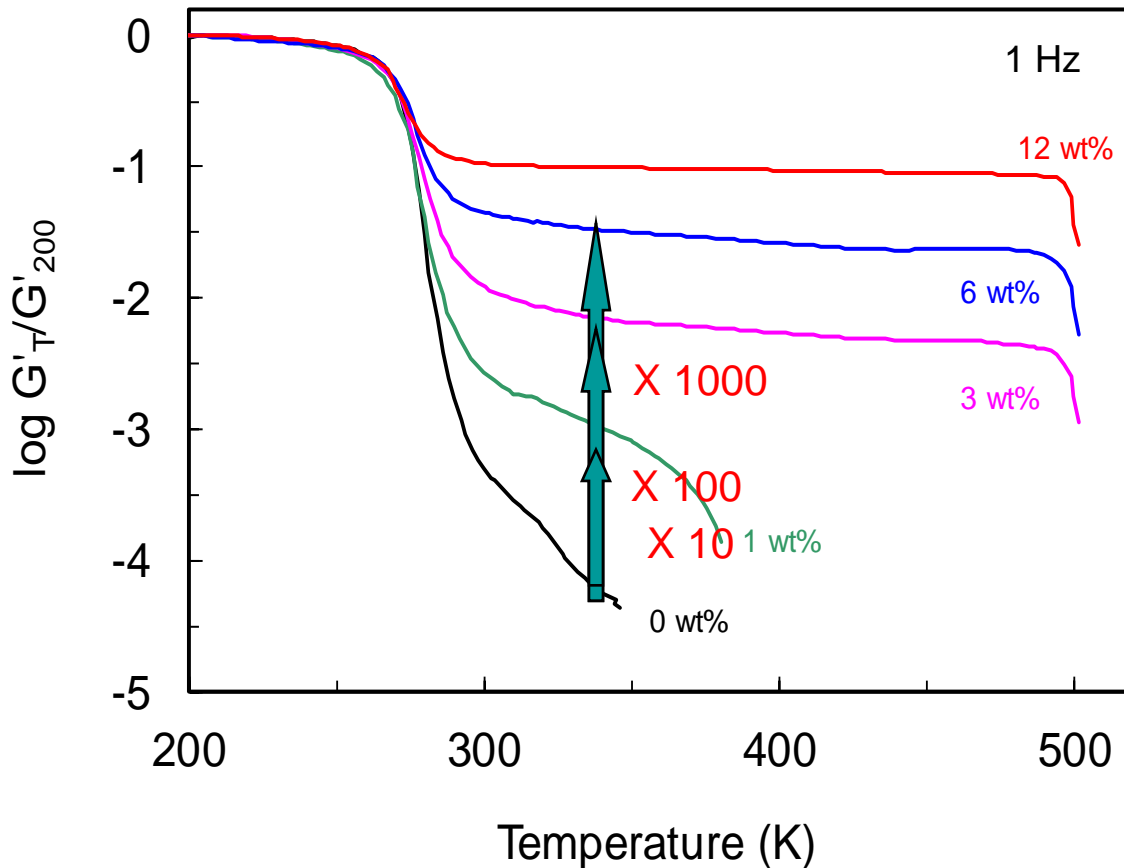


évaporation de l'eau ( $T > T_g$ ) ® coalescence des particules ® nanocomposite



# Propriétés mécaniques

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



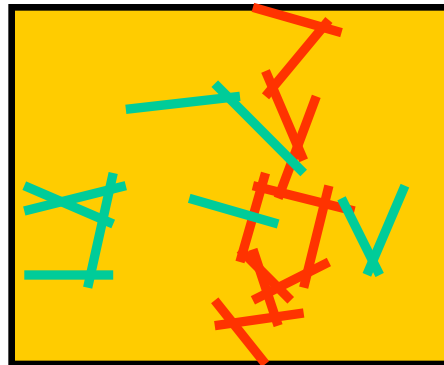
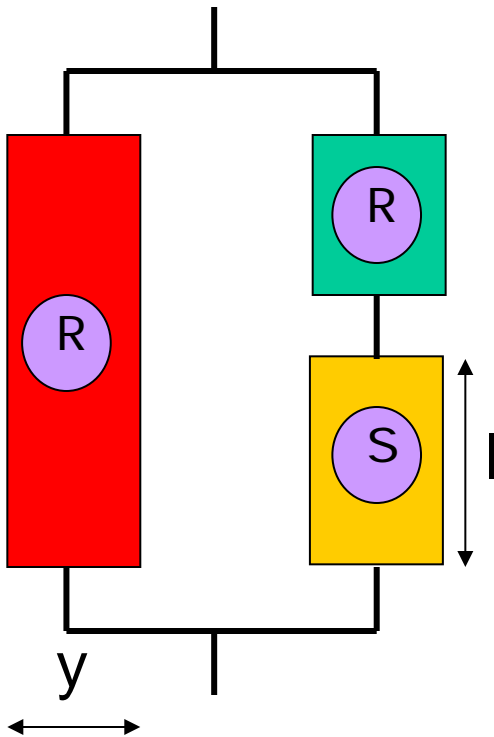
Effet de renfort important à  $T > T_g$

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

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

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

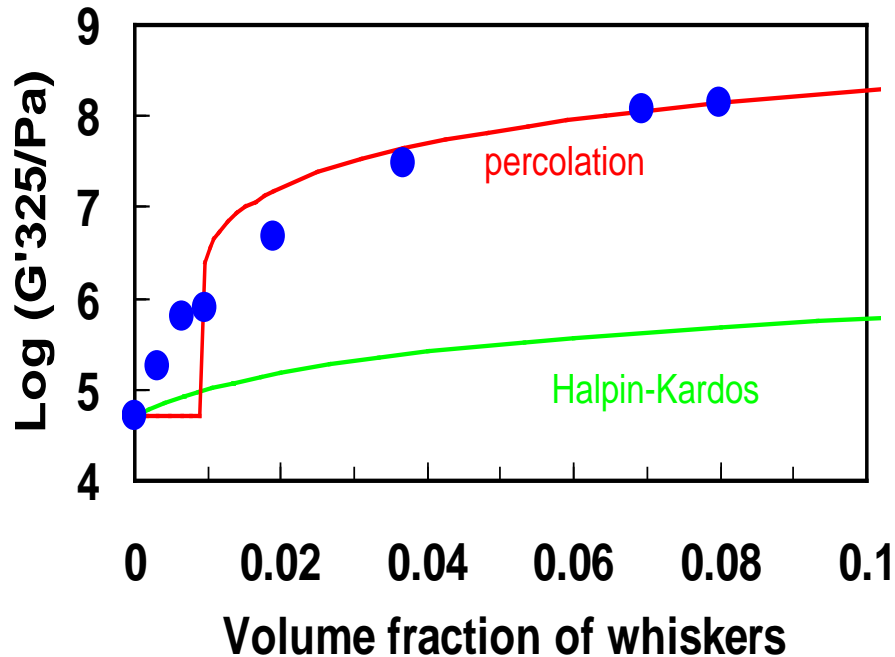
Réseau percolant de CNC:  
 $E_R = 15 \text{ GPa}$   $\otimes$   $G_R = 5 \text{ GPa}$

$L/d = 67$   $\otimes$   $f_{RC} = 1\%$   
 $b = 0.4$  (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  $f_R > f_{RC}$

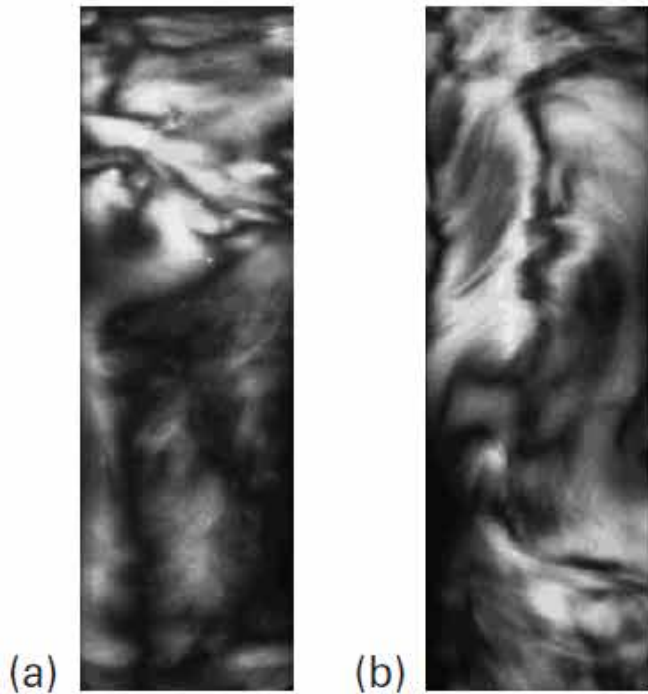
### Percolation mécanique

- ➡ 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

## Suspension non aqueuse



(a) Azizi Samir et al., *Macromolecules*  
2004, 37, 1386-1393



(c) Van den Berg et al., *Biomacromolecules*  
2007, 8, 1353-1357

Photographies de suspensions de CNC de tunicine ( $H_2SO_4$ ) observées entre polariseurs croisés dans

- (a) eau
- (b) DMF
- (c) eau, lyophilisés et redispersés dans l'eau, DMF, DMSO, NMP, acide formique et m-cresol (de gauche à droite)

## Suspension en milieu non aqueux polaire

La stabilité de la suspension est contrôlée par (Azizi Samir et al., 2004):

- la valeur élevée de la constante diélectrique du liquide
- la mouillabilité des CNC par le milieu

**Redispersion incomplète (évidence d'agrégation) (Viet et al., 2007)**

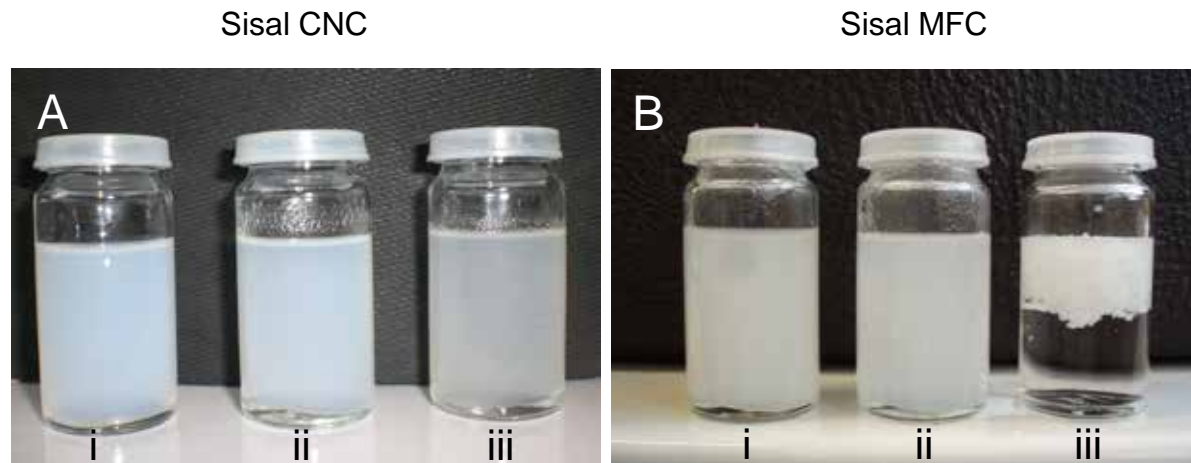
CNC sans charge de surface (HCl) ne se dispersent pas aussi bien dans les solvants aprotiques (DMSO, DMF, NMP) mais l'acide formique et le m-cresol dispersent CNC non chargés (van den Berg et al., 2007)

Mélange de la dispersion aqueuse de CNC avec une solution de polymère (solvant miscible avec l'eau)

- Copolymères oxyde d'éthylène-épichlorhydrine (EO-EPI) dopé  $\text{LiClO}_4$  / CNC de tunicine par coulée d'un mélange THF/eau (Schroers et al., 2004)
- Films tout cellulose CNC / matrice cellulose régénérée à partir de NaOH-urée aqueux (cellulose II) (Qi et al., 2009)

## Echange de solvants

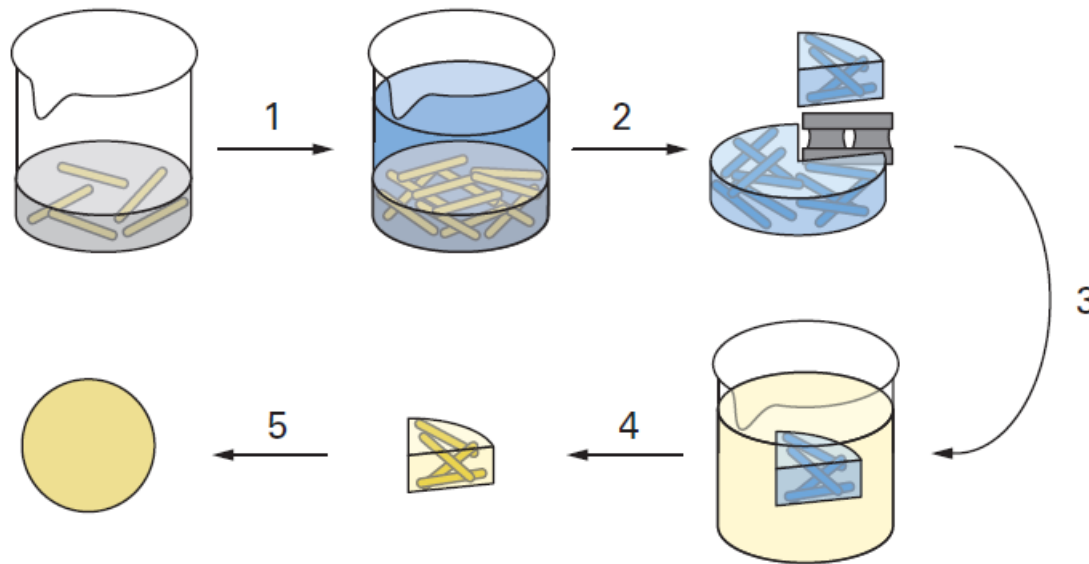
Echange progressif de l'eau de la suspension de CNC par un solvant par centrifugations successives et redispersion (traitement US après chaque étape de pour éviter l'agrégation)



(i) Eau, (ii) Acétone and (iii) Dichlorométhane

Siqueira et al., *Biomacromolecules* 2009, 10, 425-432

## Echange de solvant: Approche modèle



1. Un non-solvant est ajouté à la dispersion de CNC
2. Echange de solvant (miscible avec l'eau) favorise l'auto-assemblage d'un gel de nanocristaux
3. Le réseau de CNC gélifié est imbibé avec un polymère par immersion dans une solution de polymère (miscible avec le solvant du gel)
4. Séchage (évaporation du solvant)
5. Compaction

Préparation de dispersions stables de CNC lyophilisés et recouverts (ester phosphorique de polyoxyéthylène (9) éther de nonyl phényle) dans

- Toluène
- Cyclohexane
- Chloroforme

CNC recouverts dispersés dans polypropylène, poly(éthylène-co-acétate de vinyle et acide polylactique



## Modification chimique de surface

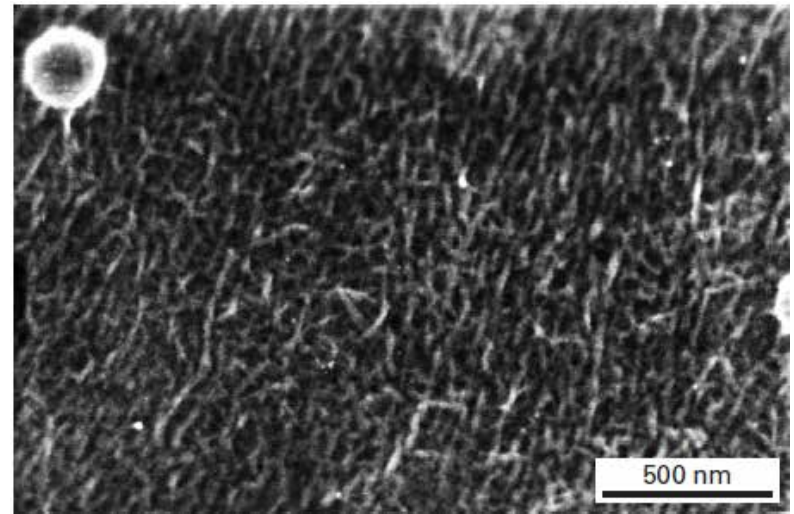
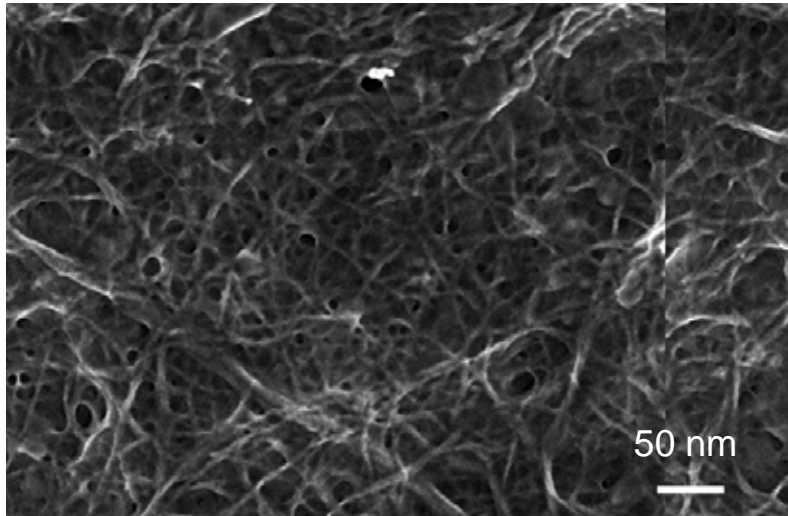
Modification des OH de surface: greffage de petites molécules ou polymères (grating from ou grafting onto) pour diminuer l'énergie de surface des nanoparticules

Dispersion dans des solvants organiques de faible polarité et mélange avec une solution polymère

Deux effets contradictoires sur les propriétés mécaniques des nanocomposites:

- Amélioration de la dispersion
- Limitation des interactions entre nanoparticules

Evaporation de l'eau: formation d'un film de CNC ou CNF



Imprégnation du film par immersion dans  
une solution de polymère

## Milieu liquide

Préservation de l'état de dispersion dans le milieu liquide

Limitation du nombre de matrices polymères

Non-industriel et non-économique

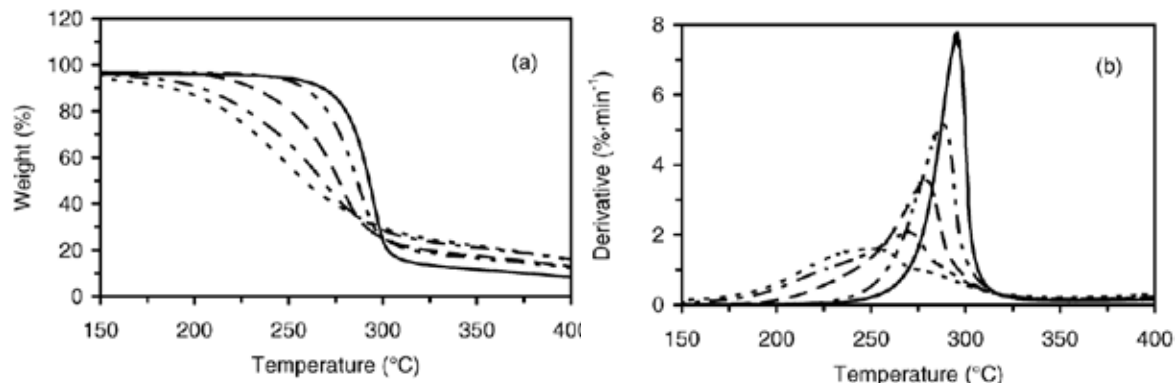
## Polymère fondu

Procédé vert

Industriellement and économiquement viable

Hydrophilie → agrégation des nanoparticules cellulosiques lors du séchage

Faible stabilité thermique



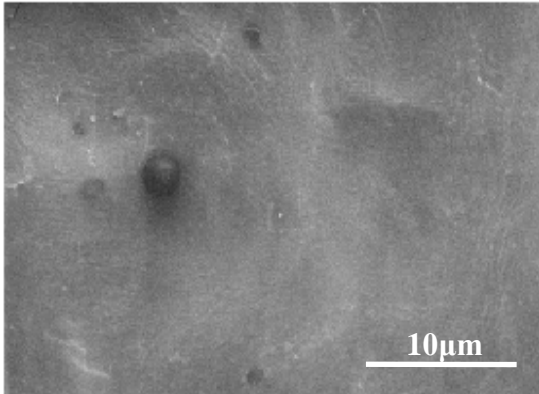
## Mise en œuvre de nanocomposites à l'état fondu

Polymer	Nanoparticle	Source of Cellulose	Processing Aid/Surface Functionalization	Processing Technique	Reference
BIOPLAST GF 106/02	CNC/MFC	Ramie/Luffa cylindrica	DOPE Process	Extrusion	(Lemahieu et al., 2011)
NR	CNC	MCC	Silane	Milling/Hot-Pressing	(Xu et al., 2012)
PCL	CNC	Ramie	ROP PCL Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011a)
PE	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007a)
	CNC	Ramie	Aliphatic Chains Grafting	Extrusion	(de Menezes et al., 2009)
Cotton		PEO	Extrusion	(Ben Azouz et al., 2012)	
PEO	CNC	Ramie	—	Extrusion	(Alloin et al., 2011)
PHB	MFC	Hemp	Different coatings	Extrusion/Injection Molding	(Wang and Sain, 2007c)
PHBV	CNC	MCC	PEG	Extrusion/Injection Molding	(Jiang et al., 2008)
PLA	CNC	MCC	PEG/Maleated PLA	Extrusion	(Oksman et al., 2006)
		MCC	PVA	Extrusion	(Bondeson and Oksman, 2007)
	MFC	Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Iwatake et al., 2008)
		Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Suryanegara et al., 2009)
		Kenaf	—	Extrusion/Injection	(Jonoobi et al., 2010)
		Daicel	—	Injection	(Suryanegara et al., 2011)
	CNC	Ramie	ROP PLA Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011b)
		Ramie	Silane	Extrusion/Injection	(Raquez et al., 2012)
		MCC	Surfactant	Extrusion	(Fortunati et al., 2012)
PP	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007b)
Starch	CNC	Softwood Dissolving Pulp, Cotton, Bacterial Cellulose	—	Extrusion	(Orts et al., 2005)

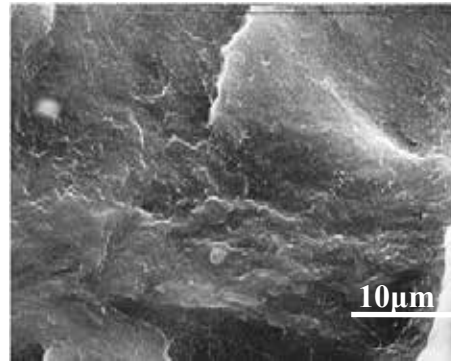
# Polymère hydrosoluble

Polymer	Nanoparticle	Source of Cellulose	Processing Aid/Surface Functionalization	Processing Technique	Reference
BIOPLAST GF 106/02	CNC/MFC	Ramie/Luffa cylindrica	DOPE Process	Extrusion	(Lemahieu et al., 2011)
NR	CNC	MCC	Silane	Milling/Hot-Pressing	(Xu et al., 2012)
PCL	CNC	Ramie	ROP PCL Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011a)
PE	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007a)
	CNC	Ramie	Aliphatic Chains Grafting	Extrusion	(de Menezes et al., 2009)
		Cotton	PEO	Extrusion	(Ben Azouz et al., 2012)
PEO	CNC	Ramie	—	Extrusion	(Alloin et al., 2011)
PHB	MFC	Hemp	Different coatings	Extrusion/Injection Molding	(Wang and Sain, 2007c)
PHBV	CNC	MCC	PEG	Extrusion/Injection Molding	(Jiang et al., 2008)
PLA	CNC	MCC	PEG/Maleated PLA	Extrusion	(Oksman et al., 2006)
		MCC	PVA	Extrusion	(Bondeson and Oksman, 2007)
		Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Iwatake et al., 2008)
	MFC	Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Suryanegara et al., 2009)
		Kenaf	—	Extrusion/Injection	(Jonoobi et al., 2010)
		Daicel	—	Injection	(Suryanegara et al., 2011)
	CNC	Ramie	ROP PLA Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011b)
		Ramie	Silane	Extrusion/Injection	(Raquez et al., 2012)
MCC		Surfactant	Extrusion	(Fortunati et al., 2012)	
PP	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007b)
Starch	CNC	Softwood Dissolving Pulp, Cotton, Bacterial Cellulose	—	Extrusion	(Orts et al., 2005)

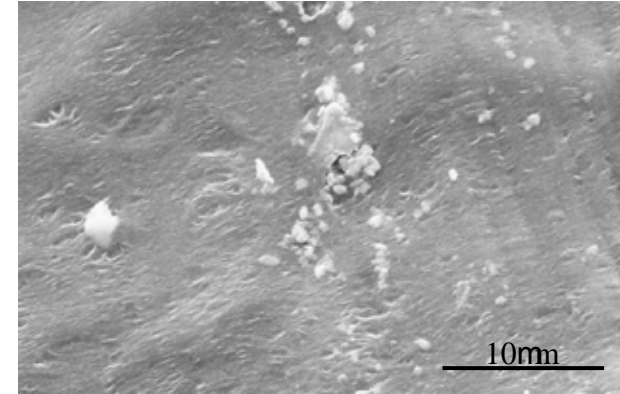
## Polymère hydrosoluble



Unfilled  
PEO



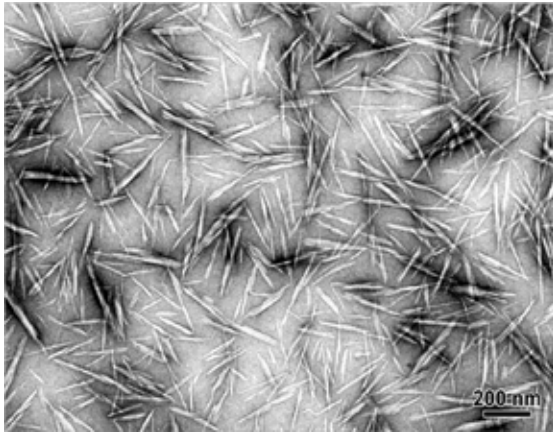
PEO+ 6 wt% CNC  
(cast/evaporated)



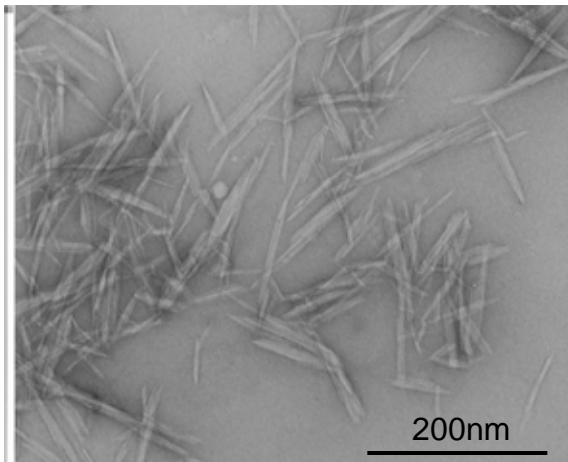
PEO+ 6 wt% CNC  
(extruded)

Agrégation lors du procédé d'extrusion

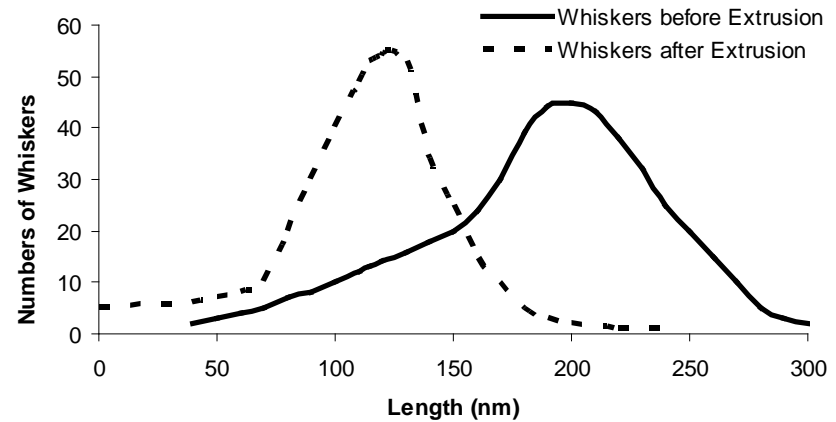
# Polymère hydrosoluble



Suspension de CNC de ramie



CNC de ramie extrudés



## Extrusion

Diminution de longueur ( $200 \pm 78$  nm  $\rightarrow$   $122 \pm 45$  nm)

Distribution de longueur plus étroite (plus monodisperse)  $\rightarrow$  dégradation des CNC les plus longs

Diminution de la section ( $7 \pm 1$  nm  $\rightarrow$   $5 \pm 1$  nm)

Faible diminution du facteur de forme ( $28 \rightarrow 24$ )

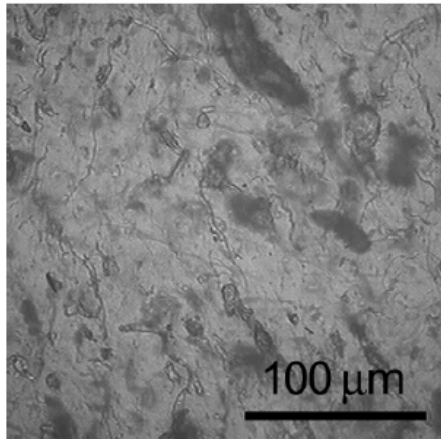
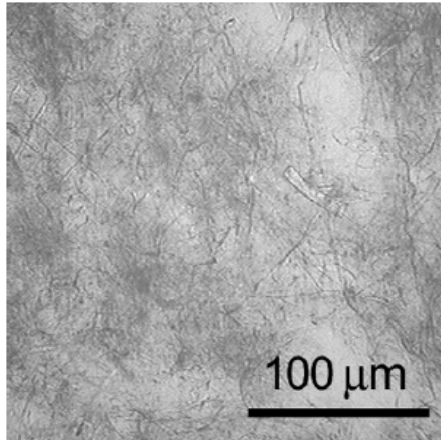
## Echange/mélange de solvant

Polymer	Nanoparticle	Source of Cellulose	Processing Aid/Surface Functionalization	Processing Technique	Reference
BIOPLAST GF 106/02	CNC/MFC	Ramie/Luffa cylindrica	DOPE Process	Extrusion	(Lemahieu et al., 2011)
NR	CNC	MCC	Silane	Milling/Hot-Pressing	(Xu et al., 2012)
PCL	CNC	Ramie	ROP PCL Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011a)
PE	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007a)
	CNC	Ramie	Aliphatic Chains Grafting	Extrusion	(de Menezes et al., 2009)
		Cotton	PEO	Extrusion	(Ben Azouz et al., 2012)
PEO	CNC	Ramie	—	Extrusion	(Alloin et al., 2011)
PHB	MFC	Hemp	Different coatings	Extrusion/Injection Molding	(Wang and Sain, 2007c)
PHBV	CNC	MCC	PEG	Extrusion/Injection Molding	(Jiang et al., 2008)
PLA	CNC	MCC	PEG/Maleated PLA	Extrusion	(Oksman et al., 2006)
		MCC	PVA	Extrusion	(Bondeson and Oksman, 2007)
	MFC	Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Iwatake et al., 2008)
		Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Suryanegara et al., 2009)
		Kenaf	—	Extrusion/Injection	(Jonoobi et al., 2010)
		Daicel	—	Injection	(Suryanegara et al., 2011)
	CNC	Ramie	ROP PLA Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011b)
		Ramie	Silane	Extrusion/Injection	(Raquez et al., 2012)
MCC		Surfactant	Extrusion	(Fortunati et al., 2012)	
PP	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007b)
Starch	CNC	Softwood Dissolving Pulp, Cotton, Bacterial Cellulose	—	Extrusion	(Orts et al., 2005)



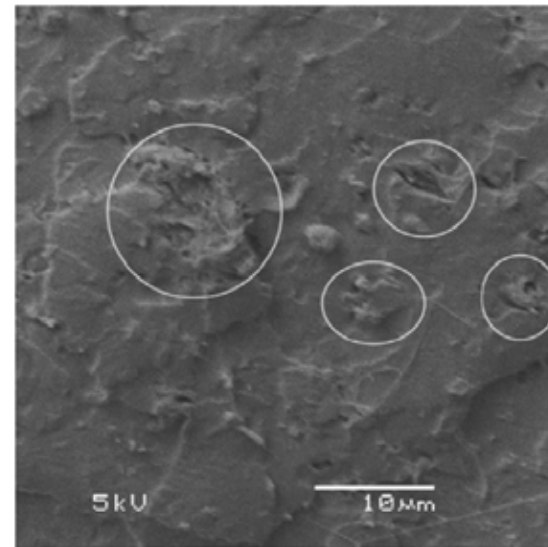
## Echange/mélange de solvant

Eau/acétone



Mélange direct  
Iwatake et al., *Compos. Sci. Technol.*  
**2008**, 68, 2103-2106

Eau → acétone

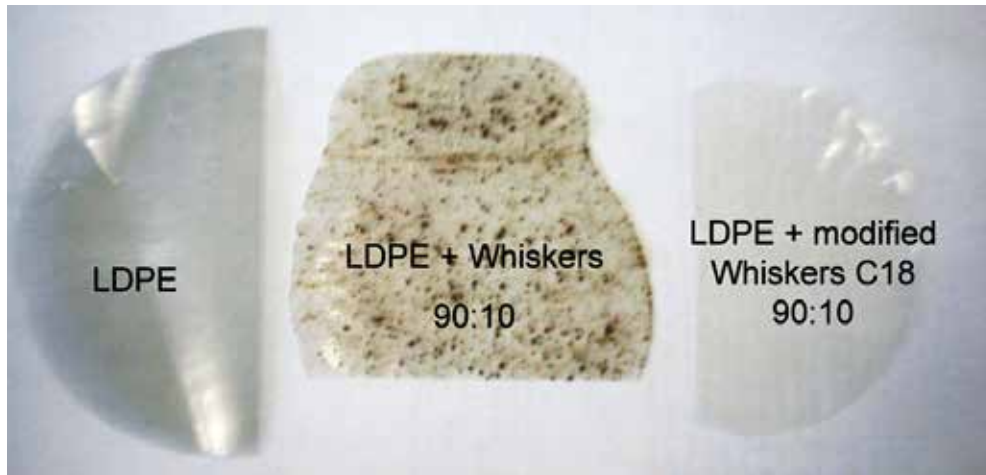
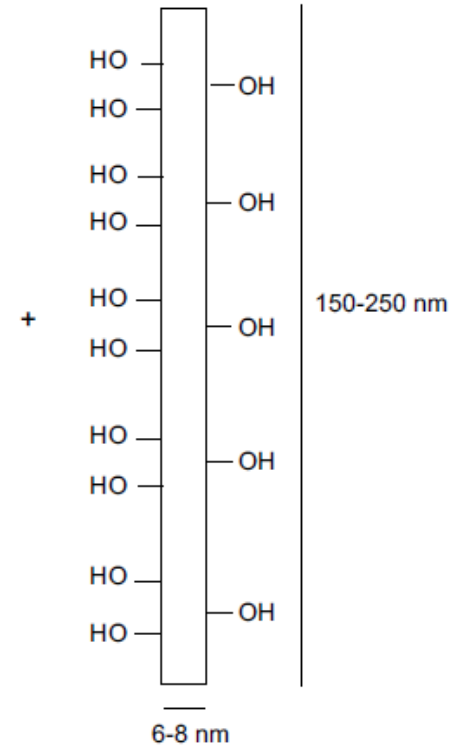
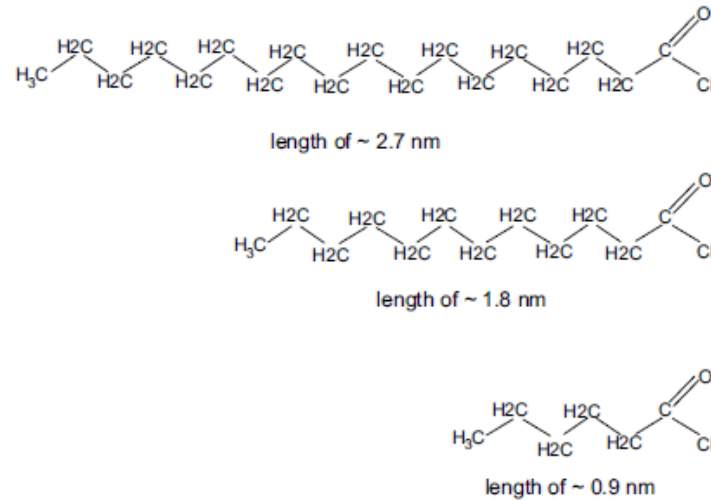


Jonoobi et al., *Compos. Sci. Technol.* **2010**, 70, 1742-1747

# Greffage chimique de surface

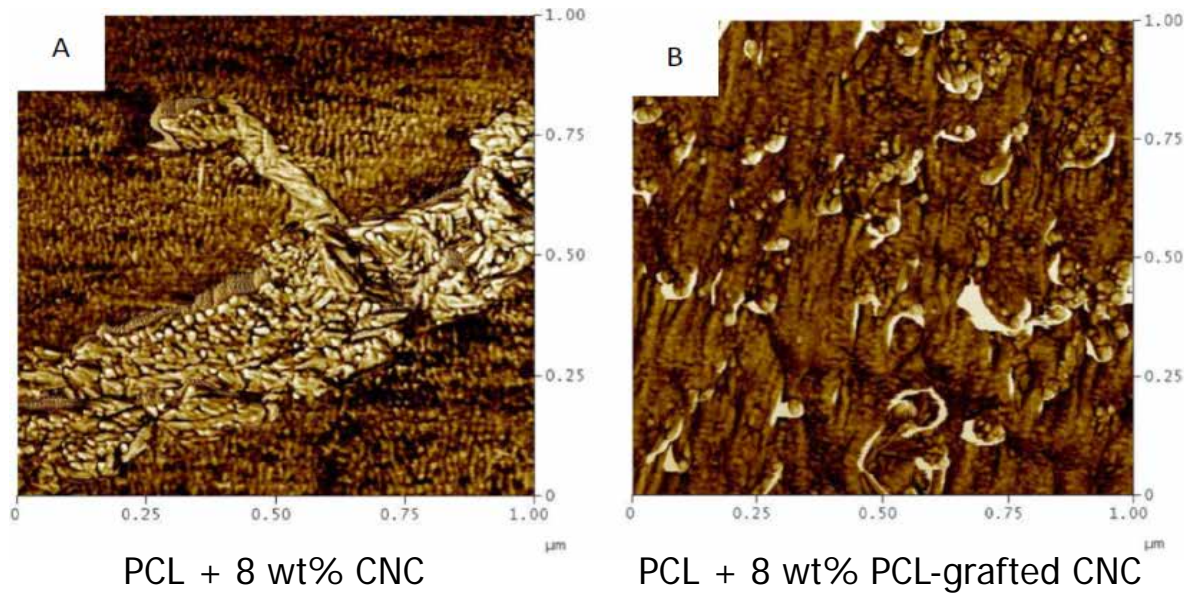
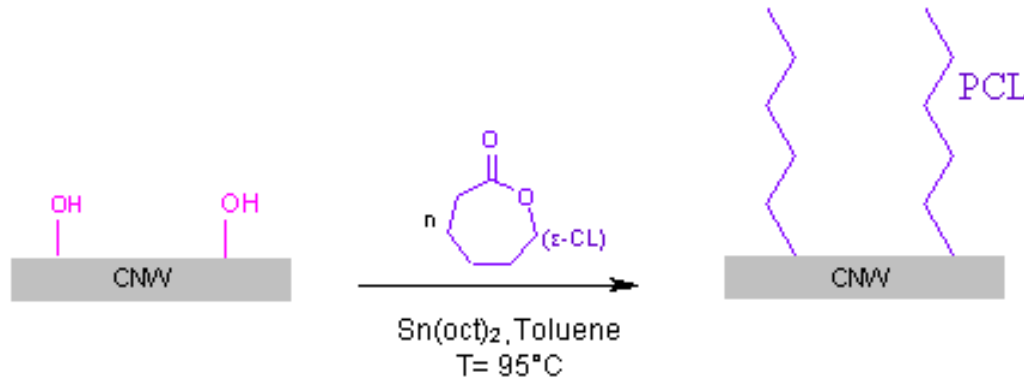
Polymer	Nanoparticle	Source of Cellulose	Processing Aid/Surface Functionalization	Processing Technique	Reference
BIOPLAST GF 106/02	CNC/MFC	Ramie/Luffa cylindrica	DOPE Process	Extrusion	(Lemahieu et al., 2011)
NR	CNC	MCC	Silane	Milling/Hot-Pressing	(Xu et al., 2012)
PCL	CNC	Ramie	ROP PCL Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011a)
PE	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007a)
	CNC	Ramie	Aliphatic Chains Grafting	Extrusion	(de Menezes et al., 2009)
		Cotton	PEO	Extrusion	(Ben Azouz et al., 2012)
PEO	CNC	Ramie	—	Extrusion	(Alloin et al., 2011)
PHB	MFC	Hemp	Different coatings	Extrusion/Injection Molding	(Wang and Sain, 2007c)
PHBV	CNC	MCC	PEG	Extrusion/Injection Molding	(Jiang et al., 2008)
PLA	CNC	MCC	PEG/Maleated PLA	Extrusion	(Oksman et al., 2006)
		MCC	PVA	Extrusion	(Bondeson and Oksman, 2007)
	MFC	Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Iwatake et al., 2008)
		Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Suryanegara et al., 2009)
		Kenaf	—	Extrusion/Injection	(Jonoobi et al., 2010)
		Daicel	—	Injection	(Suryanegara et al., 2011)
	CNC	Ramie	ROP PLA Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011b)
		Ramie	Silane	Extrusion/Injection	(Raquez et al., 2012)
		MCC	Surfactant	Extrusion	(Fortunati et al., 2012)
PP	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007b)
Starch	CNC	Softwood Dissolving Pulp, Cotton, Bacterial Cellulose	—	Extrusion	(Orts et al., 2005)

# Greffage chimique de surface



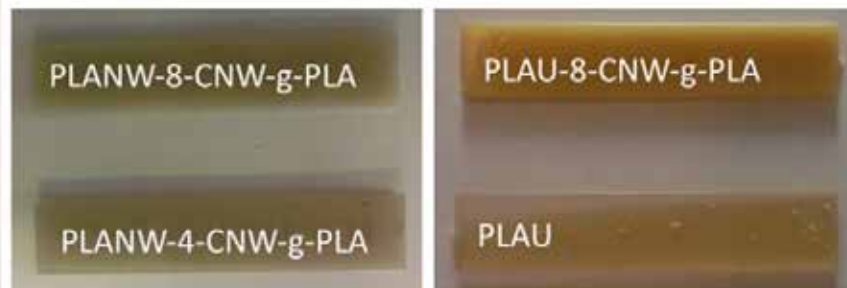
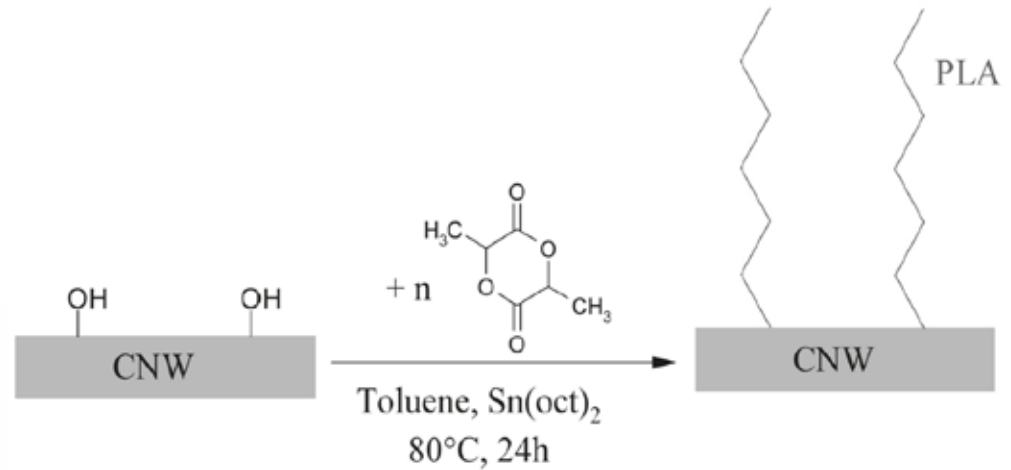
De Menezes et al., *Polymer* **2009**,  
50, 4552-4563

# Greffage chimique de surface



Goffin et al., *Polymer* **2011**,  
52, 1532-1538

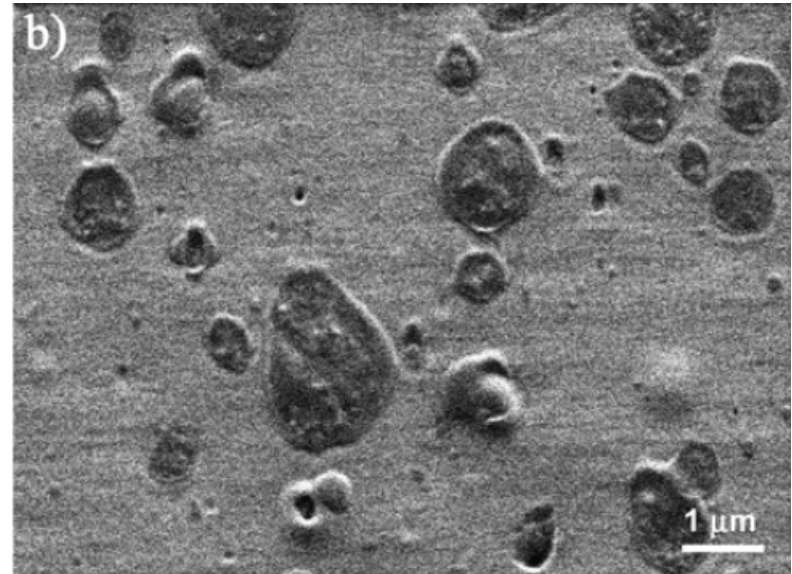
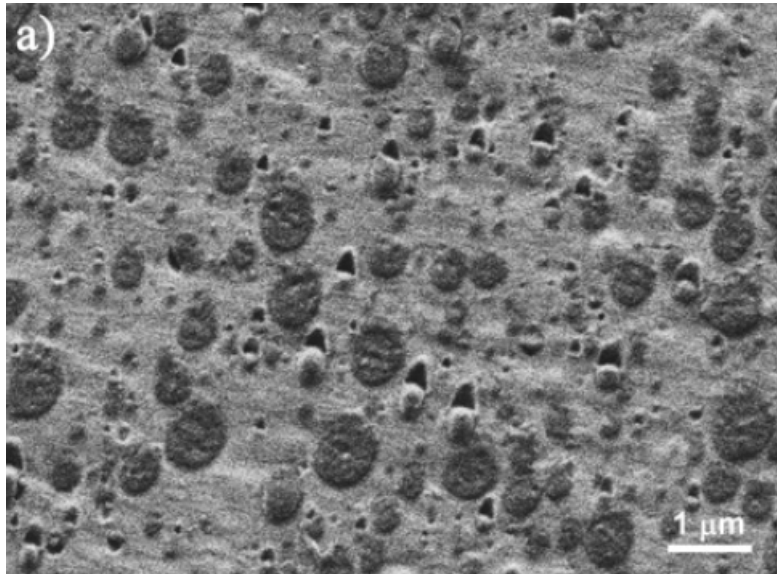
# Greffage chimique de surface



Polymer	Nanoparticle	Source of Cellulose	Processing Aid/Surface Functionalization	Processing Technique	Reference
BIOPLAST GF 106/02	CNC/MFC	Ramie/Luffa cylindrica	DOPE Process	Extrusion	(Lemahieu et al., 2011)
NR	CNC	MCC	Silane	Milling/Hot-Pressing	(Xu et al., 2012)
PCL	CNC	Ramie	ROP PCL Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011a)
PE	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007a)
	CNC	Ramie	Aliphatic Chains Grafting	Extrusion	(de Menezes et al., 2009)
		Cotton	PEO	Extrusion	(Ben Azouz et al., 2012)
PEO	CNC	Ramie	—	Extrusion	(Alloin et al., 2011)
PHB	MFC	Hemp	Different coatings	Extrusion/Injection Molding	(Wang and Sain, 2007c)
PHBV	CNC	MCC	PEG	Extrusion/Injection Molding	(Jiang et al., 2008)
PLA	CNC	MCC	PEG/Maleated PLA	Extrusion	(Oksman et al., 2006)
		MCC	PVA	Extrusion	(Bondeson and Oksman, 2007)
	MFC	Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Iwatake et al., 2008)
		Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Suryanegara et al., 2009)
		Kenaf	—	Extrusion/Injection	(Jonoobi et al., 2010)
		Daicel	—	Injection	(Suryanegara et al., 2011)
	CNC	Ramie	ROP PLA Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011b)
		Ramie	Silane	Extrusion/Injection	(Raquez et al., 2012)
		MCC	Surfactant	Extrusion	(Fortunati et al., 2012)
PP	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007b)
Starch	CNC	Softwood Dissolving Pulp, Cotton, Bacterial Cellulose	—	Extrusion	(Orts et al., 2005)

## PVA comme adjuvant pour PLA/CNC

Séparation de phase avec une phase continue de PLA et une phase dispersée de PVA (Mw = 31,000) et migration des CNC dans la phase PVA

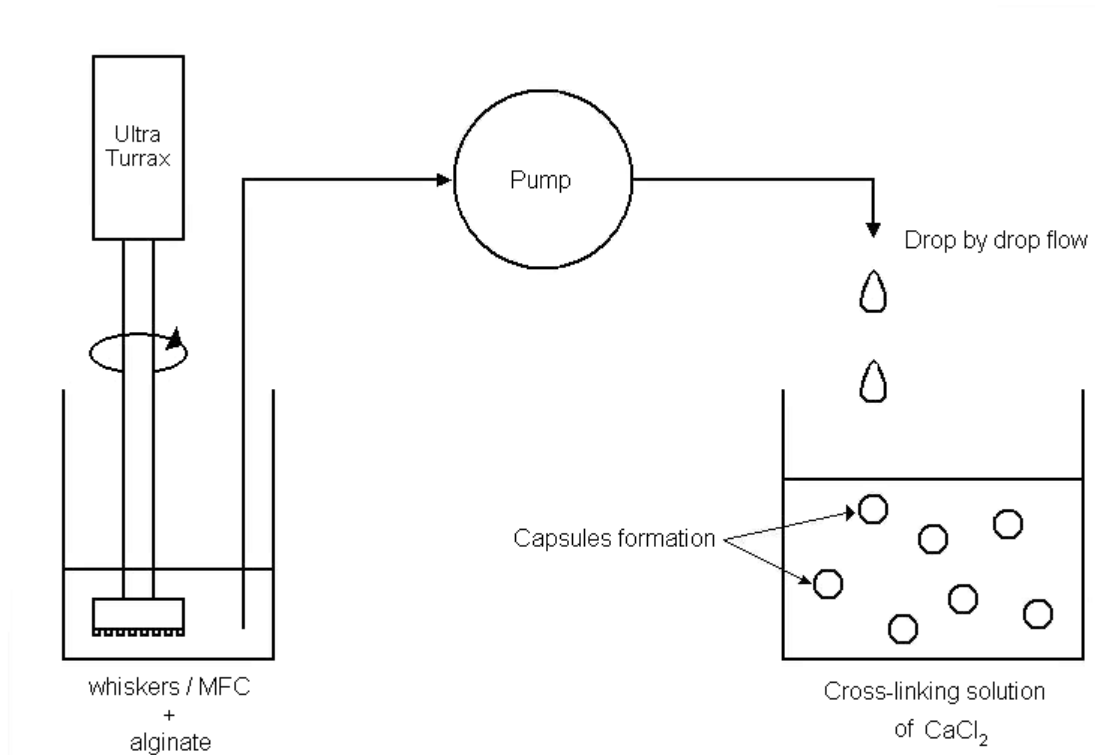


# Procédé DOPE

Polymer	Nanoparticle	Source of Cellulose	Processing Aid/Surface Functionalization	Processing Technique	Reference	
BIOPLAST GF 106/02	CNC/MFC	Ramie/Luffa cylindrica	DOPE Process	Extrusion	(Lemahieu et al., 2011)	
NR	CNC	MCC	Silane	Milling/Hot-Pressing	(Xu et al., 2012)	
PCL	CNC	Ramie	ROP PCL Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011a)	
PE	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007a)	
	CNC	Ramie	Aliphatic Chains Grafting	Extrusion	(de Menezes et al., 2009)	
		Cotton	PEO	Extrusion	(Ben Azouz et al., 2012)	
PEO	CNC	Ramie	—	Extrusion	(Alloin et al., 2011)	
PHB	MFC	Hemp	Different coatings	Extrusion/Injection Molding	(Wang and Sain, 2007c)	
PHBV	CNC	MCC	PEG	Extrusion/Injection Molding	(Jiang et al., 2008)	
PLA	CNC	MCC	PEG/Maleated PLA	Extrusion	(Oksman et al., 2006)	
		MCC	PVA	Extrusion	(Bondeson and Oksman, 2007)	
		Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Iwatake et al., 2008)	
	MFC	Daicel	—	—	Mixing/Hot-Pressing	(Suryanegara et al., 2009)
		Kenaf	—	—	Extrusion/Injection	(Jonoobi et al., 2010)
		Daicel	—	—	Injection	(Suryanegara et al., 2011)
		Ramie	ROP PLA Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011b)	
CNC	Ramie	Silane	Extrusion/Injection	(Raquez et al., 2012)		
	MCC	Surfactant	Extrusion	(Fortunati et al., 2012)		
PP	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007b)	
Starch	CNC	Softwood Dissolving Pulp, Cotton, Bacterial Cellulose	—	Extrusion	(Orts et al., 2005)	



# Dispersed Nano-Object Protective Encapsulation – Procédé DOPE

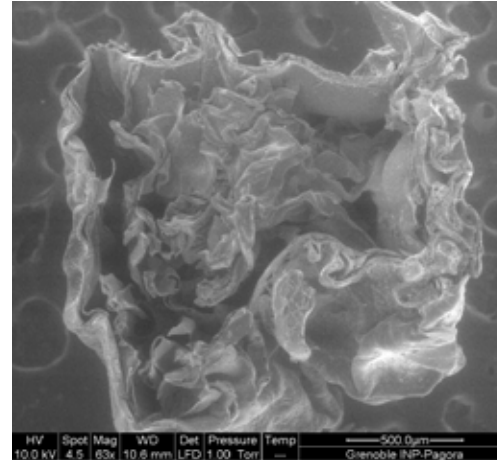


- Etape 1:** Dissolution de l'alginate sec dans la suspension de nanoparticules cellulosiques
- Etape 2:** Pompage de la suspension dans une solution réticulante (CaCl<sub>2</sub>) goutte à goutte
- Etape 3:** Filtration + lyophilisation

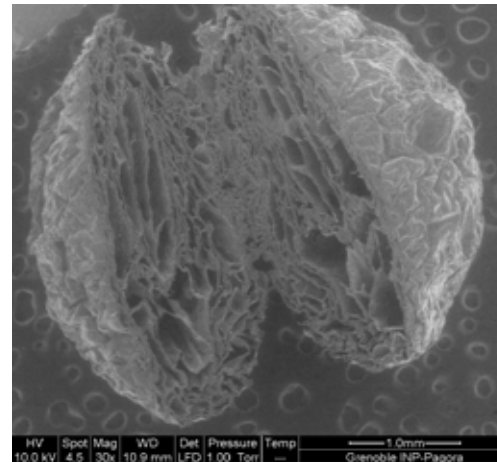
# Dispersed Nano-Object Protective Encapsulation – Procédé DOPE



Capsules diamètre 2-4 mm



Capsule DOPE  
d'alginate pur



Capsule DOPE  
nanocomposite avec  
CNC de ramie (40%)

## Mise en œuvre de nanocomposites à l'état fondu

**Polymères hydrosolubles:** nombre limité de polymères + mauvaise dispersion

**Echange/mélange de Solvant:** utilisation de solvants organiques + mauvaise dispersion

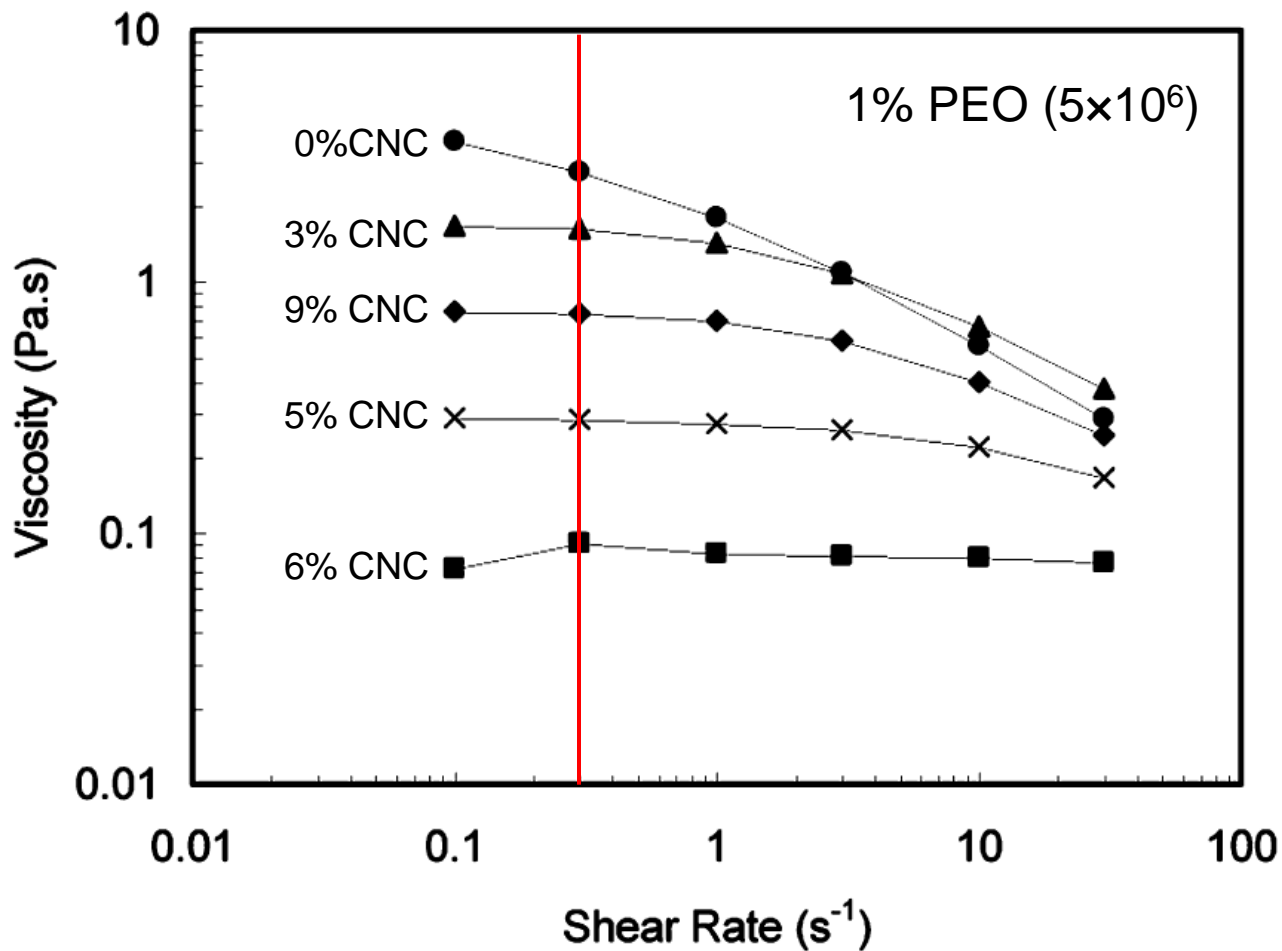
**Greffage chimique de surface:** Amélioration de la dispersion, mais étape supplémentaire

**Adjuvants:** Mauvaise dispersion à cause du cisaillement élevé impliqué lors de l'extrusion → les petites molécules adsorbées (surfactants) sont arrachées de la surface de la nanoparticule et mélangées avec la matrice

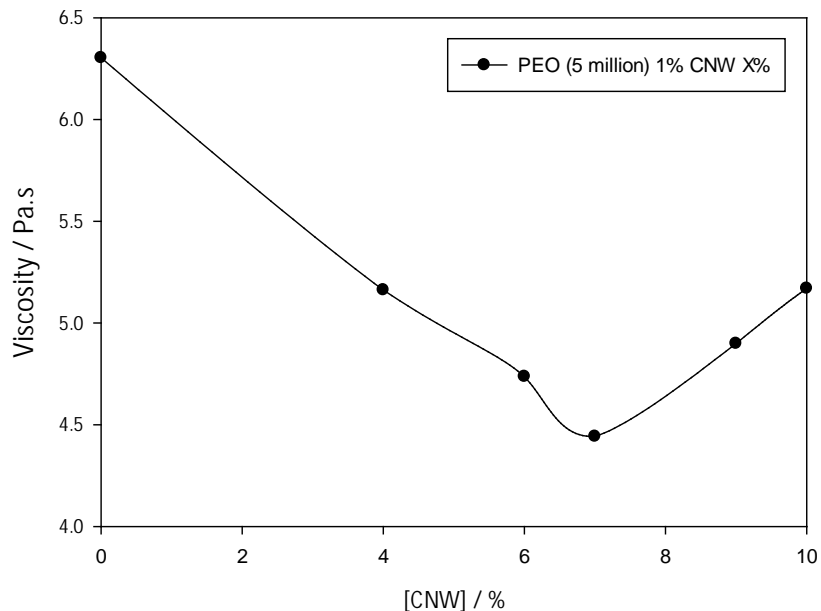
# Adsorption de polymère

Polymer	Nanoparticle	Source of Cellulose	Processing Aid/Surface Functionalization	Processing Technique	Reference
BIOPLAST GF 106/02	CNC/MFC	Ramie/Luffa cylindrica	DOPE Process	Extrusion	(Lemahieu et al., 2011)
NR	CNC	MCC	Silane	Milling/Hot-Pressing	(Xu et al., 2012)
PCL	CNC	Ramie	ROP PCL Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011a)
PE	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007a)
	CNC	Ramie	Aliphatic Chains Grafting	Extrusion	(de Menezes et al., 2009)
		Cotton	PEO	Extrusion	(Ben Azouz et al., 2012)
PEO	CNC	Ramie	—	Extrusion	(Alloin et al., 2011)
PHB	MFC	Hemp	Different coatings	Extrusion/Injection Molding	(Wang and Sain, 2007c)
PHBV	CNC	MCC	PEG	Extrusion/Injection Molding	(Jiang et al., 2008)
PLA	CNC	MCC	PEG/Maleated PLA	Extrusion	(Oksman et al., 2006)
		MCC	PVA	Extrusion	(Bondeson and Oksman, 2007)
		Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Iwatake et al., 2008)
	MFC	Daicel	—	Mixing/Hot-Pressing	(Suryanegara et al., 2009)
		Kenaf	—	Extrusion/Injection	(Jonoobi et al., 2010)
		Daicel	—	Injection	(Suryanegara et al., 2011)
		Ramie	ROP PLA Grafting	Extrusion/Injection	(Goffin et al., 2011b)
CNC	Ramie	Silane	Extrusion/Injection	(Raquez et al., 2012)	
	MCC	Surfactant	Extrusion	(Fortunati et al., 2012)	
PP	MFC	Soybean	Ethylene-acrylic oligomer coating	Mixing/Hot-Pressing	(Wang and Sain, 2007b)
Starch	CNC	Softwood Dissolving Pulp, Cotton, Bacterial Cellulose	—	Extrusion	(Orts et al., 2005)

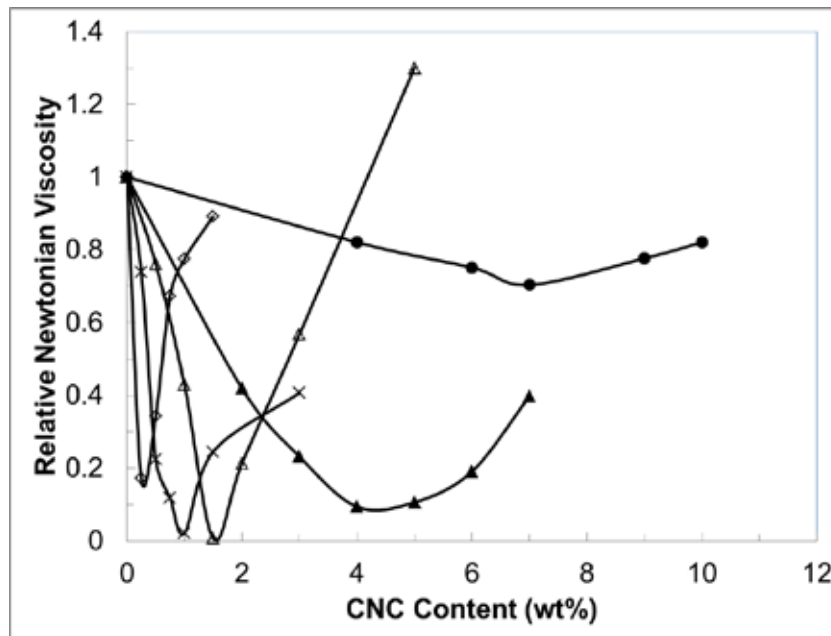
# Adsorption de polymère de haut poids moléculaire



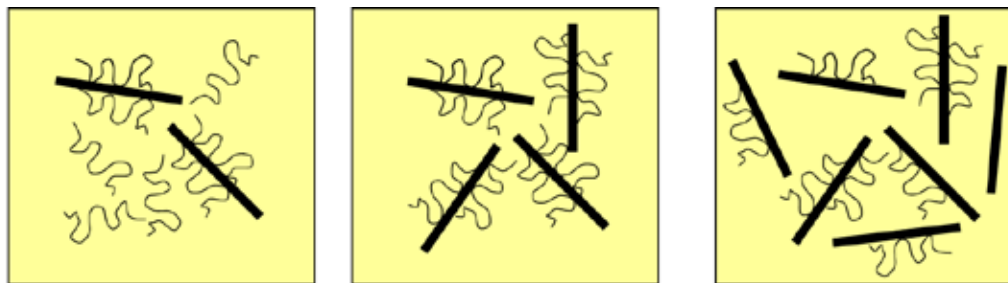
# Adsorption de polymère de haut poids moléculaire



Ben Azouz et al., *ACS Macro Letters* 2012, 1, 236-240

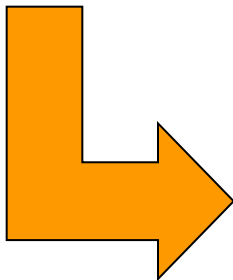
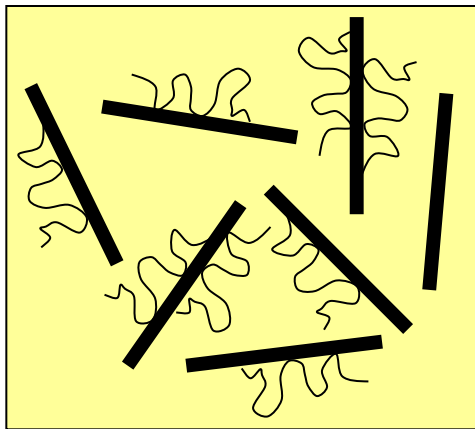


Pereda et al., *submitted*



CNC Content

CNC: PEO 80:20



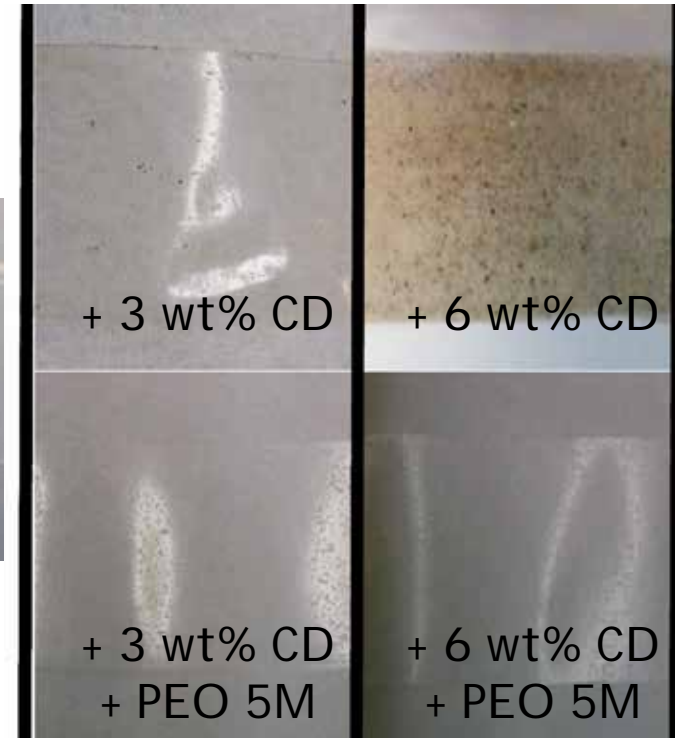
Lyophilisation

Extrusion avec PEBD (160°C, 60 rpm, 10 min)

## Films extrudés



Ben Azouz et al., *ACS Macro Letters*,  
2012, 1, 236-240



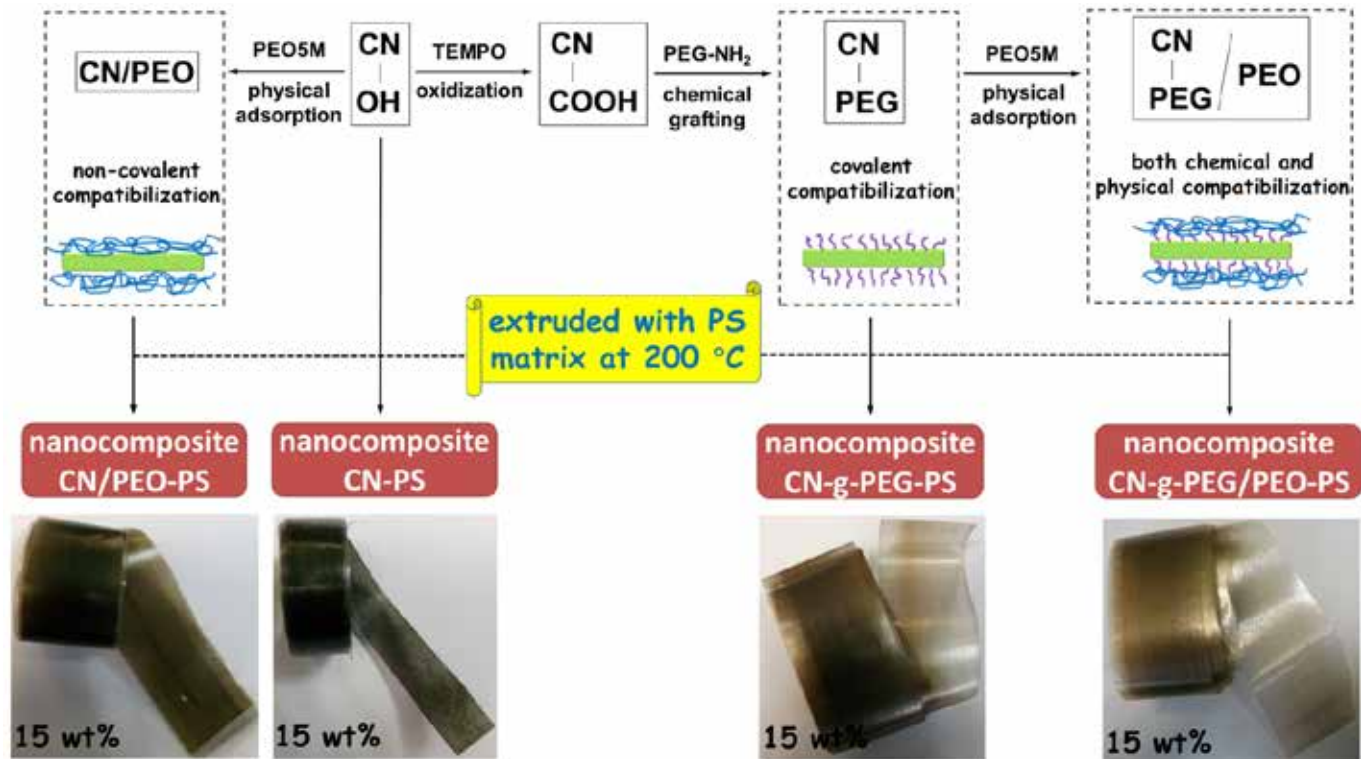
Pereda et al., *submitted*

Dispersion homogène des CNC

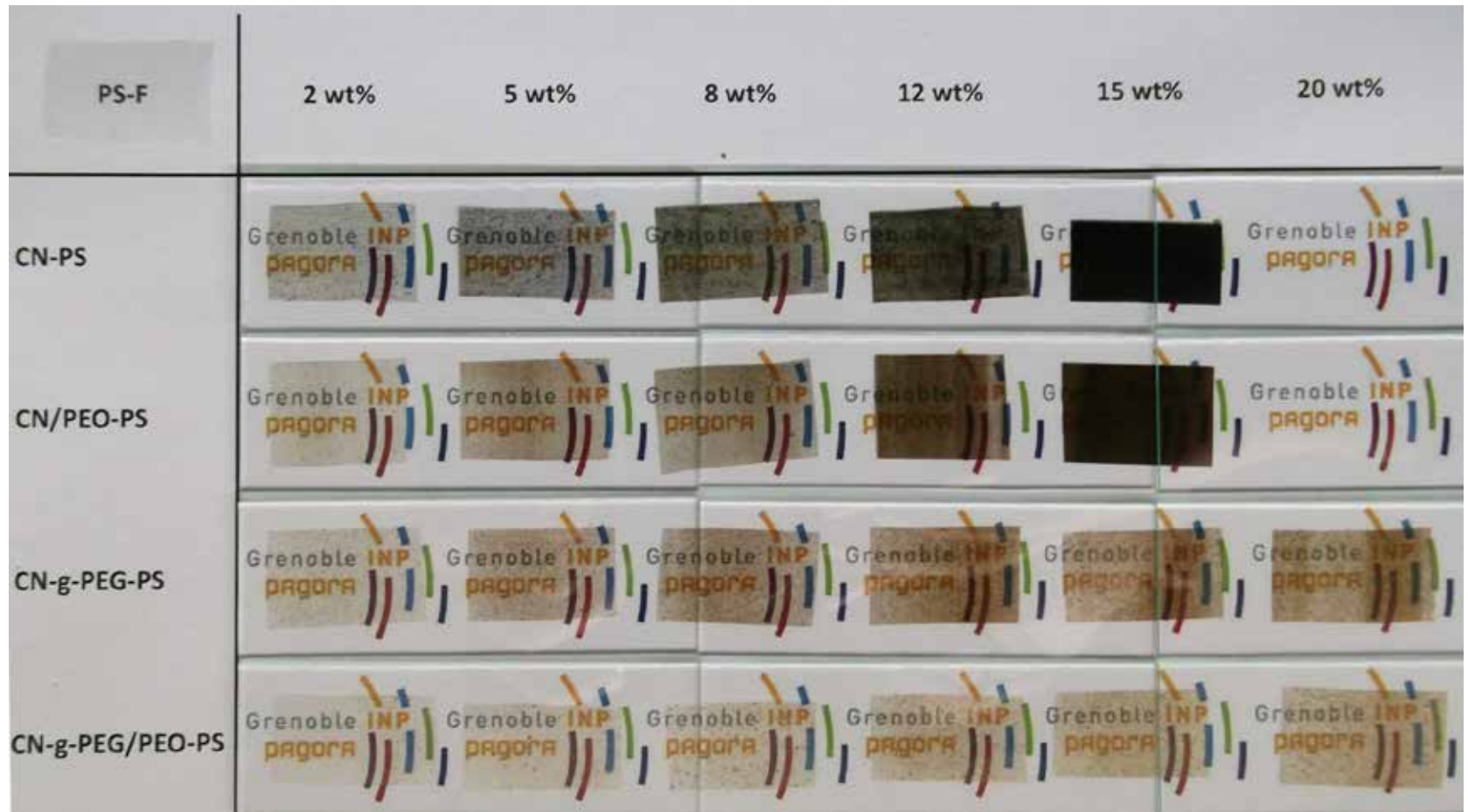
Pas de dégradation thermique



# Films de PS extrudés



# Films de PS extrudés



- ➔ Les propriétés des nanocomposites à base de nanocellulose sont fortement dépendantes des conditions de mise en oeuvre
  - ➔ L'aspect crucial est la possibilité d'établissement d'un réseau percolant de nanoparticules
  - ➔ Possibilité d'utilisation de procédés industriels
  - ➔ Certaines stratégies permettent de disperser de manière homogène les nanoparticules dans le polymère fondu
  - ➔ Les procédés physiques sont plus viables que la modification chimique de surface
- Promotion de la dispersion homogène des nanoparticules dans tout milieu en évitant leur agrégation → interactions charge/matrice favorables
- DEFI** ➔ Dans le même temps, promotion des interactions charge/charge pour favoriser la formation d'un réseau percolant de nanoparticules

Exigences simplement contradictoires

Merci pour votre attention

