

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique

Levier synthétique de silice: une approche pour fonctionnaliser les surfaces hydroxylées

Mémoire de maîtrise
Spécialité : Génie chimique

Marc-André LEGAULT

Jury : Michel HUNEAULT (directeur)
Bernard MARCOS
Jocelyn VEILLEUX

À mon père qui m'a initié à la chimie.

RÉSUMÉ

La présente recherche couvre les premiers essais d'une nouvelle méthode de fonctionnalisation chimique de surfaces hydroxylées. La méthode consiste à faire réagir ladite surface avec un réactif en excès, le tétrachlorure de silicium (SiCl_4), rendant celle-ci chimiquement réactive à n'importe quel alcool externe ajouté par la suite au milieu. L'alcool externe modifie les propriétés de surface du substrat dépendamment de sa composition. Une multitude de fonctionnalités chimiques peuvent être présentes sur l'alcool externe et ce sont elles qui dictent les nouvelles propriétés de surface. Dans l'étude présente, les substrats étudiés ont été la cellulose microcristalline commerciale (MCC), la fibre de chanvre délignifiée et la corde de lin. La MCC est une cellulose fortement hydrolysée et purifiée ayant une structure cristalline la rendant insoluble. L'absence d'impuretés pouvant engendrer des interférences est la raison majeure pour laquelle ce substrat a été employé en premier. Avec des alcools tels que le 1-décanol, le 10-undécénol et le PEG-400, les propriétés de surfaces ont été ajustées et ont permis les premières applications comme substrat fibreux dans des composites de LDPE et de PLA. Une fois modifiés avec le 1-décanol et le 10-undécénol, les substrats ont montré des propriétés surfaciques hydrophobes n'absorbant plus l'eau et montrant des angles de contacts supérieurs à 90° avec celle-ci. Des mélanges à 17 et à 50 % massiques de ces substrats modifiés ont donc été faits avec le LDPE et une caractérisation complète des composites a été effectuée. Les tests mécaniques des composites modifiés de 17 % massique de MCC et de corde ont démontré une claire adhésion substrat-matrice par l'augmentation de la contrainte maximale ainsi que de l'élongation à la rupture. Pour ce qui est des substrats avec PEG-400, la fonctionnalisation a été démontrée et des composites MCC-PLA ont été faits. La modification de la MCC a engendré un changement des propriétés mécaniques sans toutefois surpasser le PLA de départ. Néanmoins, dans tous les cas, l'adhésion substrat-matrice a été améliorée par la réaction et a pu être démontrée par l'étude des fractures et des coupes microtomes au MEB. Finalement, la dispersion et les interactions à l'intérieur des composites de MCC à 17 et à 50 % ont été observées par rhéologie. Les composites modifiés ont montré une meilleure dispersion comparativement aux composites de MCC qui eux engendrent même la formation de réseau substrat-substrat.

Mots-clés : Cellulose, Composites, Compatibilisation chimique, 1-Décanol, 10-Undécénol, LDPE, Tétrachlorure de silicium, Fonctionnalisation de surface

REMERCIEMENTS

Il est très difficile, voire impossible, d'arriver au terme d'un projet de maîtrise sans l'apport des gens qui gravitent autour. En fait, il serait malhonnête de m'approprier l'entièreté des idées qui ont menés à terme ce projet; beaucoup trop de celles-ci découlent de discussions que j'ai eues avec mes collègues et amis.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche et ami, le professeur Michel Huneault, de m'avoir donné la liberté et les moyens de poursuivre sur ce projet, qui a débuté comme idée spontanée dans une rencontre de groupe.

Je me dois aussi de remercier la *Team Huneault*, une équipe de recherche qui n'a pas son pareil. Plus particulièrement, Shant Shabbikian pour son support et sa critique qui m'a forcé à bien construire mes idées avant de les mettre en œuvre. Dans cette même équipe, je tiens aussi à remercier spécialement Ariane Chartrand, maintenant une excellente amie qui a eu l'ouverture et la compréhension de m'encourager dans ce projet découlant directement du sien. Peu de gens auraient eu l'amabilité et la gentillesse d'Ariane dans ces circonstances. Ariane Chartrand a aussi grandement contribué au projet par son incomparable structure qu'elle m'a permis de profiter lors des analyses effectuées conjointement.

C'est aussi avec le sourire que je remercie l'équipe du département de génie chimique, plus particulièrement Valérie Larouche et Isabelle Arsenault pour leur aide et leur grande compréhension vis-à-vis de ce genre de projet. Ce n'est pas tous les jours qu'un jeune chimiste débarque au département avec des projets impliquant des produits toxiques, explosifs, réactifs à l'eau et bien sûr cancérigènes. J'ai été agréablement surpris de l'ouverture de ces professionnels.

Je tiens aussi à remercier l'équipe du CCM de l'Université de Sherbrooke qui a été d'une disponibilité et d'une aide remarquable, et plus particulièrement Sonia Blais. Sonia, par son expertise en analyse de surface a permis au projet d'enfin prendre son envol avec son idée de caractériser par XPS, la méthode qui a confirmé la réaction hors de tout doute raisonnable.

Je remercie René Gagnon, du département de chimie, pour son expertise en chimie analytique ainsi qu'avec les colonnes de silice. Il a corrigé une mauvaise compréhension que j'avais du projet, notamment en ce qui a trait à la force des solvants de trituration. Encore au département de chimie, je remercie du fond du cœur Antoine Jobin-Deslauriers, ami proche et étudiant à la maîtrise en chimie organique au laboratoire de Claude Legault. C'est d'Antoine que beaucoup de problèmes d'ordre chimique ont trouvé leur solution.

Un dernier merci particulier à Maxime Boivin, étudiant en génie mécanique de dernière année à l'Université de Sherbrooke. Cet ami d'enfance par son intérêt, son esprit critique et sa curiosité m'a fait comprendre le sens derrière des résultats mécaniques décevants et a transformé une impasse en solution.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	i
REMERCIEMENTS	iii
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LEXIQUE.....	xi
LISTE DES ACRONYMES.....	xiii
CHAPITRE 1 Introduction.....	1
1.1 Mise en contexte et problématique.....	1
1.2 Définition du projet de recherche.....	2
1.3 Objectifs du projet de recherche.....	3
1.3.1 Développement de la réaction de levier synthétique.....	3
1.3.2 Développement de composites découlant du levier synthétique.....	3
1.3.3 Transposition de la réaction sur différents substrats en vue de nouveaux composites.....	4
1.4 Contribution originale.....	4
1.5 Plan du document.....	5
CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART.....	7
2.1 Différents types de cellulose.....	7
2.2 Réactions chimiques sur la cellulose.....	8
2.3 Réactions impliquant le tétrachlorure de silicium.....	13
2.4 Modification de la cellulose par des dérivés de silicium.....	17
2.5 Composites de cellulose.....	24
CHAPITRE 3 Section Expérimentale.....	29
3.1 Implications générales de la revue de littérature dans la synthèse des substrats.....	29
3.2 Choix des alcools fonctionnalisants.....	30
3.3 Montage et procédure expérimentale.....	33
CHAPITRE 4 Article inséré :« SILICON SYNTHETIC LEVER APPROACH FOR THE SURFACE MODIFICATION OF CELLULOSE AND ITS USE IN POLYETHYLENE COMPOSITES» 36	
4.1 Avant-Propos.....	36
4.2 Traduction du résumé de l'article.....	37
4.3 Article soumis.....	38
4.3.1 INTRODUCTION.....	39
4.3.2 EXPERIMENTAL.....	45
4.3.3 RESULTS AND DISCUSSION.....	50
4.3.4 CONCLUSION.....	71
CHAPITRE 5 Transposition de la méthode sur différents substrats et matrices.....	73
5.1 Fonctionnalisation de la cellulose en vue de la compatibiliser avec le PLA.....	73
5.1.1 Caractérisation de surface.....	73
5.1.2 Résultats des tests mécaniques.....	75
.....	75
5.1.3 Analyses MEB des fractures après tests de traction.....	76
5.1.4 Conclusion sur les composites PLA-MCC avec le levier synthétique.....	78
5.2 Fonctionnalisation de corde de lin en vue de la compatibiliser avec le LDPE.....	79
5.2.1 Analyse de surface.....	79

5.2.2	Résultats des tests mécaniques.....	81
5.2.3	Conclusion sur les composites de cordes de lins modifiés au levier synthétique.....	83
CHAPITRE 6	CONCLUSIONS.....	85
ANNEXE A	– Spectre RMN 1H hydrolysat :.....	87
LISTE DES RÉFÉRENCES	89

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Présentation de l'idée du levier synthétique	2
Figure 2.1: Comparaison qualitative de la taille du groupement trityl	9
Figure 2.2: Idée générale d'un levier synthétique basé sur les carbonates	12
Figure 2.3: Structure du (3-Glycidyloxypropyl)triméthoxysilane.....	17
Figure 2.4: Mécanisme de liaison des trialkoxysilane avec la cellulose	19
Figure 2.5: Structure de l'agent dérivé méthacrylique espacé de trois carbones	20
Figure 2.6: Structure de l'isopropyl-diméthylchlorosilane	21
Figure 2.7: Chlorure cyanurique.....	23
Figure 3.3: Montage expérimental typique	33
Figure 4.1: Reaction scheme used for cellulose modification.....	42
Figure 4.2: Water droplets on the different substrates.....	50
Figure 4.3: Size distribution of MCC and hemp fiber measured by Laser granulometry	56
Figure 4.4: Optical micrographs of MCC and hemp fiber substrates.....	58
Figure 4.5: SEM micrograph with EDS mode enabling identification of cellulose particles. .	60
Figure 4.6: SEM micrographs on fracture surface of 17 wt% composites.....	61
Figure 4.7: SEM micrographs of microtomed 50 wt% composite surfaces with MCC	63
Figure 4.8: Tensile stress-strain curves for MCC/LDPE and hemp fiber/LDPE composites ...	65
Figure 4.9: Rheological properties of MCC composites	69
Figure 5.1: Courbe de traction des composites de 17% MCC dans PLA.....	75
Figure 5.2: Photos MEB d'échantillon avec MCC modifiée avec SL-PEG-400 après tests	77
Figure 5.3: Photo MEB d'échantillon avec MCC sans modifications après essai de traction...	78
Figure 5.4: Courbe de tractions des composites de 17 % de corde dans LDPE.....	81

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1: Surface analysis results for MCC and surface modified MCC	51
Tableau 4.2: Surface analysis results for Hemp and surface modified Hemp.....	54
Tableau 4.3: Tensile properties of MCC/LDPE composites	66
Tableau 5.1: Données XPS relative à la modification avec PEG-400.....	74
Tableau 5.2: Résultats des tests mécaniques composites de PLA 4032D à 17 % de MCC	76
Tableau 5.3: Analyse de surface des échantillons de corde de lin modifiés	80
Tableau 5.4: Résultats mécaniques des composites de 17 % de corde de lin dans le LDPE	82

LEXIQUE

Terme technique	Définition
Oxophile	Se dit d'un atome ou d'une fonction ayant fortement tendance à réagir avec de l'oxygène (sous toutes ses formes) et former un lien chimique fort résultant.
Nucléophile	Se dit d'un atome ou d'une fonction riche en électrons ayant fortement tendance à réagir avec un groupement plus pauvre en électrons (l'équivalent d'une base, mais pour une charge positive diffuse)
Électrophile	Se dit d'un atome ou d'une fonction pauvre en électrons ayant fortement tendance à réagir avec un groupement plus riche en électrons (l'équivalent d'un acide, mais pour une charge négative diffuse)

LISTE DES ACRONYMES

Acronyme	Définition
PHR	Partie pour cent de résine (de l'anglais Parts per Hundred Resins)
SL	Levier synthétique, fait référence au processus complet réalisé par l'étude ci-contre
MCC	Cellulose microcristalline (de l'anglais Microcrystalline cellulose)
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MFC	Fibre microfibrillée de cristalline de cellulose (de l'anglais Microfibrilated cellulose)
DCP	DiCumylPeroxide, un peroxide organique
LDPE	Polyéthylène de basse densité (low density polyethylene)
HDPE	Polyéthylène de haute densité
PET	Polyéthylène téréphtalate
PEG	Polyéthylène glycol
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence. (expérience RMN 2D corrélant les protons et les carbonnes entre eux)
¹ H COSY	COrelationSpectroscopY (expérience RMN 2D corrélant les protons entre eux)
SIMS	Analyse spectrométrique de masse à ionisation secondaire

XPS	Spectroscopie de photoélectrons X
PDMS	Poly (dimethyl) siloxane
PTFE	Poly (tétrafluoro) éthylène
RPM	Rotation Par Minute
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie

CHAPITRE 1 Introduction

1.1 Mise en contexte et problématique

Les surfaces couvertes de fonctions hydroxyles sont partout autour de nous sans nécessairement qu'on y porte particulièrement attention. Que ce soit la rouille, des éclats de verre, de la farine, du bois, du papier, ou même la chaise de patio en polypropylène qui traîne au soleil depuis une dizaine d'années, on ne peut pas échapper au contact de ce genre de surfaces. Elles sont très souvent le résultat d'oxydations, par exemple, le verre (oxyde de silicium) et la rouille (oxydes de fer). Celles-ci se retrouvent dans plusieurs produits de rejets tant de consommations, qu'industriels, comme le carton d'emballage et la cellulose microcristalline d'après synthèse d'éthanol cellulosique. Étant peu coûteuses, l'application sous forme de composites de ces substances a retenu dernièrement beaucoup l'attention, plus particulièrement dans le cas de la cellulose¹⁻⁴. Cependant, les fonctions hydroxyles, étant fortement polarisantes, rendent une surface peu compatible avec une matrice moins polaire comme le polyéthylène par exemple. Quelques pistes de solutions ont été développées, ce qui a mené à la cellulose acétylée^{5,6}, la cellulose méthylée⁷, la cellulose dérivée avec acides gras^{6,8} et beaucoup d'agents de couplage^{1,2}. Quelques faiblesses majeures des méthodologies modifiant la surface de la cellulose demeurent cependant non résolues. Par exemple, beaucoup de méthodologies caractérisent et détectent leur fonctionnalisation sur l'entièreté du substrat, alors que seule la surface est nécessaire à la compatibilisation interfaciale. Ceci consomme une très grande quantité de réactifs et fait grimper les coûts d'une possible application réelle. D'autres méthodologies impliquent une cellulose dissoute ce qui limite, énormément, les quantités possiblement produites. Il est donc peu étonnant de constater que des compagnies telles que Union Carbide et Kenrich ont préféré développer des agents de couplages plutôt que la modification de la cellulose même². Ces agents, pour la plupart des silanes, requièrent une synthèse spécifique, et donc le nouveau développement complet d'un compatibilisant pour chacune des nouvelles applications. Pour une majorité des agents dérivés de silanes, une préhydrolyse et une cuisson sont nécessaires à la liaison avec le substrat⁹. En plus de demander beaucoup de temps et d'être potentiellement coûteux, ces prétraitements sont incompatibles avec tous substrats naturels pouvant s'hydrolyser. La problématique du projet se situe

directement dans les failles des présentes méthodologies : peut-on développer une méthodologie qui surpasserait les agents compatibilisants, tant dans la flexibilité que dans les propriétés physiques obtenues, tout en contournant les lacunes que présentent les méthodologies établies?

1.2 Définition du projet de recherche

Bien que basé sur des problèmes de compatibilité de la cellulose avec différentes matrices, le projet n'a pas ce substrat comme unique focus. En effet, le projet proposé s'appuie sur des propriétés (notamment la réactivité du groupement hydroxyle) transposables à une multitude de substrats, tels que ceux mentionnés dans la mise en contexte. La réaction du levier synthétique de silice se veut une façon plus universelle de modifier les surfaces, tant sur le choix de surface (cellulose, rouille, bois, etc.) que sur la manière de modifier celle-ci (la rendre plus hydrophobe, la rendre réactive chimiquement) sans changer de procédure. Pour ce faire, la méthodologie se fera en deux étapes et est schématisée à la Figure 1.1 :

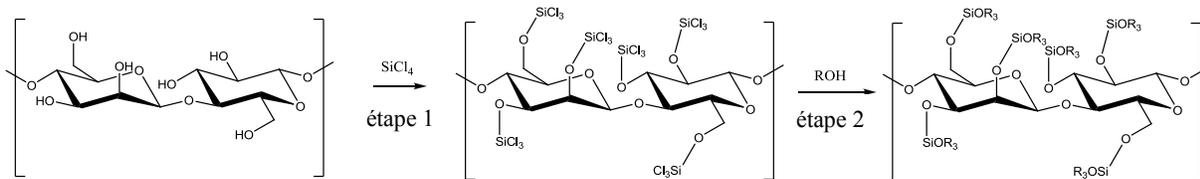


Figure 1.1 Présentation de l'idée du levier synthétique

La première étape consiste en l'ancrage du chlorosilane, celle-ci requerra les mêmes conditions pour un même substrat, et ce, peu importe l'application choisie. La deuxième étape, par le choix de l'alcool fonctionnalisant, «ROH», modulera les propriétés de surfaces du produit final. C'est dans la versatilité vis-à-vis des possibilités de propriétés surfaces, notamment grâce à la diversité des alcools disponibles à faibles coûts, que se distingue ce projet et qui en fait sa pertinence scientifique. Le développement de cette méthode débutera, par ailleurs, avec une quantité restreinte de substrats, d'alcools et de matrices pour focaliser sur la faisabilité réelle de la méthodologie. Pour ce faire, le projet sera concentré sur la cellulose microcristalline et sur la fibre de chanvre dans le but précis de les compatibiliser dans un composite où le LDPE jouera le rôle de matrice. Le problème résolu par le projet aura trait davantage au développement de la méthode de synthèse et des essais de mélange avec le polymère qu'à la diversification des propriétés de surfaces.

1.3 Objectifs du projet de recherche

Les objectifs du projet sont séquentiellement dépendants. Effectivement, comme exemple, il est impossible de développer un composite fonctionnalisé avant la maîtrise d'une synthèse optimisée. C'est donc dans cette optique qu'ils sont présentés.

1.3.1 Développement de la réaction de levier synthétique

La réalisation de cet objectif d'aspect plus fondamental de synthèse constitue l'étape de départ sur laquelle tous les autres objectifs reposent. Le développement inclut plusieurs sous-objectifs, dont la compréhension du mécanisme de réaction ainsi que les facteurs affectant le rendement. Les difficultés à prévoir pour cet objectif découlent davantage de la caractérisation, puisqu'étant prévu que la réaction se déroule uniquement en surface, les techniques traditionnelles sommatives (par exemple : infrarouge, EDS, RMN et analyses élémentaires) ne trouveraient les modifications surfaciques que sous forme de traces. Autrement, des problèmes d'optimisation typique, par exemple une étude de solvants, sont à prévoir.

1.3.2 Développement de composites découlant du levier synthétique

Suite à la complétion de l'objectif précédent, des premières tentatives de mélanges de composites pourront être tentées. Ce dernier objectif relève davantage de l'application et englobe plusieurs sous-objectifs. En effet, le développement de composites se fera par le biais des conclusions tirées de la caractérisation complète de ceux-ci. Ainsi des preuves de dispersions, des améliorations de propriétés mécaniques et la caractérisation des interactions substrat-matrice constituent toutes des sous-objectifs du développement de composite du levier synthétique. La réalisation de ces objectifs passe par les analyses en microscopie électronique à balayage des échantillons d'après test de traction et de coupe au microtome, par la rhéologie et bien sûr par les tests de tractions. Le problème majeur potentiel de cet objectif est le manque de stabilité thermique du substrat; si tel était le cas, un changement d'approche de synthèse et de

mise en forme serait alors nécessaire. Finalement, cet objectif définit en grande partie la pertinence du projet puisqu'il s'agit de l'application principale prévue du levier synthétique.

1.3.3 Transposition de la réaction sur différents substrats en vue de nouveaux composites

La transposition de la réaction sur un substrat différent de la cellulose microcristalline constitue l'aspect audacieux du projet. En effet, l'atteinte de cet objectif demandera une compréhension générale de la réactivité du tétrachlorure de silicium qui dépasse l'optimisation d'une seule réaction. Il faut s'attendre à plusieurs sous-réactions ou problèmes non rencontrés avec la cellulose microcristalline à cette étape. La difficulté de cette étape dépendra directement du nombre d'embûches rencontrées dans les optimisations précédentes, les mêmes problèmes pouvant possiblement se reproduire. Néanmoins, l'atteinte de cet objectif implique la majeure partie de la contribution originale du projet

1.4 Contribution originale

Premièrement, le projet propose une fonctionnalisation universelle de surface, ce qui en soit serait une contribution originale. En effet, plusieurs réactions spécifiques existent déjà pour compatibiliser la cellulose, mais aucune ne se montre transposable à toutes les situations. Aussi une fonctionnalisation en surface consommant une minime quantité de réactif tout en demeurant efficace serait un autre aspect prometteur du projet. Bien sûr, cette contribution découlerait de l'atteinte d'un objectif plus ambitieux, c'est pourquoi d'autres retombées, plus certaines, sont à prévoir aussi. On s'attend entre autres à une meilleure compréhension des principes d'adhésion substrat-matrice d'un composite. Cette même contribution probable implique aussi une amélioration des propriétés mécaniques des composites de cellulose. Finalement, le concept du levier synthétique de silice est original en soit : Prendre deux mêmes fonctions légèrement nucléophiles que sont les alcools et les souder chimiquement ensemble va à l'encontre des méthodologies habituelles.

1.5 Plan du document

Tout d'abord, le chapitre 2 portera sur l'état de l'art. Le chapitre 3 est composé de la section expérimentale du projet en lien avec la revue de littérature préalablement faite. Le chapitre 4, sera constitué de l'article «Silicon synthetic lever approach for functionalizing hydroxyl covered surfaces.» (Lever synthétique de silice: une approche pour fonctionnaliser les surfaces hydroxylées). Les résultats non publiés produits au courant du présent projet sont par la suite présentés et analysés dans le chapitre 5. Finalement, le 6^e et dernier chapitre sera constitué de la conclusion du projet.

CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART

L'état de l'art se définira de la manière suivante : tout d'abord, un survol des réactions effectuées sur la cellulose sera fait, l'emphase sera surtout mise sur les conditions réactionnelles et leurs conséquences. Par la suite, une étude approfondie des réactions impliquant le tétrachlorure de silicium, le réactif-clef du levier synthétique, sera faite. Finalement, l'état de l'art se conclura avec les applications directes comme composites de la cellulose fonctionnalisée

2.1 Différents types de cellulose

Avant tout, une courte définition des types de substrats de cellulose est nécessaire à la compréhension du lecteur. Tout d'abord, il y a la fibre naturelle. Celle-ci contient d'autres composantes comme la lignine et l'hémicellulose. Des versions délignifiées de fibres sont aussi accessibles, notamment dans le projet, de la fibre de chanvre délignifiée est employée. Malgré le procédé, la fibre délignifiée possède encore des traces de lignine pouvant interférer. Ce type de substrat offre des fibres de tailles macroscopiques, qui ont donc un rapport longueur sur diamètre élevé et sont fortement sensibles à l'hydrolyse acide. Parlant d'hydrolyse, en purifiant davantage et en hydrolysant les fibres vers le domaine micro, de l'ordre des centaines de microns de long, on obtient de la cellulose microfibrillée, MFC. La MFC est davantage cristalline et donc davantage robuste comparativement à la fibre originale, mais a un plus faible ratio L/D. La cellulose microcristalline, MCC, quant à elle, a un niveau plus élevé d'hydrolyse de la MFC. La MCC a aussi un niveau de cristallinité plus élevé et offre une résistance à l'hydrolyse encore plus élevée. Naturellement, deux familles de structures cristallines composent les membranes cellulaires végétales¹⁰ : la cellulose I et la cellulose II. La cellulose II se retrouve dans les tissus régénérés et est obtenue, à partir de la cellulose I qui est naturellement présente au départ dans les cellules végétales. La conversion de I à II peut aussi se faire en laboratoire dans une solution aqueuse basique et est irréversible ce qui suggère la métastabilité de la première. La cellulose II offre moins de groupements hydroxyles exposés en surface que la I et sera donc moins sensible aux traitements de surface que la I. La cellulose de type I sera donc privilégiée dans le projet, avec le produit commercial Avicel PH-101. Celle-ci se divise aussi en deux morphologies la I_α et la I_β ¹⁰. Les deux types sont généralement présents dans une cellulose I naturelle, mais on retrouve davantage la forme α dans les bactéries et algues et la forme β dans les plantes évoluées.

Il est possible aussi de trouver la forme β , notamment dans les plantes de type *tunicine* alors que la forme alpha n'est naturellement pas trouvée pure.¹⁰ Autrement, les deux morphologies ont le même squelette, mais ont une orientation différente du réseau de ponts OH. Quatre autres types de cellulose, III_I, III_{II}, IV_I et IV_{II} existent et sont uniquement générés par modifications chimiques de la cellulose dans l'ammoniac, leurs sous-indices sont attribués par le type original de cellulose qui a été modifié¹⁰. Ils ne seront cependant pas couverts par l'étude puisque les produits seront de sources naturelles.

2.2 Réactions chimiques sur la cellulose

Il n'y a rien de nouveau à vouloir modifier chimiquement la cellulose. En fait, pour ne nommer que quelques-uns des dérivés, on retrouve particulièrement la cellulose alkylée^{7,11}, acétylé⁵ et dérivée d'acides gras^{6,8,12}. En débutant avec la cellulose alkylée, il faut tout d'abord savoir que l'intérêt de cette modification est surtout de jouer sur la solubilité, sur les propriétés de formation de gel du produit ainsi que sa résistance à la dégradation enzymatique¹¹. Fait important est que les réactions effectuées ne se font pas qu'en surface, mais plutôt sur l'entièreté du substrat. Dans l'article de Kondo et al¹¹, on effectue la réaction en dissolvant tout d'abord la cellulose dans le diméthyle sulfoxyde, un solvant très fort pour les composés polaires. Ensuite on ajoute 10 équivalents molaires de NaOH en poudre et 10 équivalents molaires d'iodométhane ou iodoéthane. En plus de demander des conditions excessivement basiques, cette méthode demande beaucoup de temps d'agitation et une dissolution complète du substrat, ce qui limite beaucoup les quantités produites par réaction. Pour ce qui est de la caractérisation, Petzold et al.⁷ ont effectué la caractérisation de leur réaction par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone dans le chloroforme deutéré (CDCl₃). Cette méthode permet de différencier les différents alcools les uns des autres sur chacun des monomères de cellulose. Mais puisque la méthode est en solution, elle implique la dissolution de cette même cellulose, et on ne parle donc toujours pas de réactions en surface ici. Bien que cela ne soit pas directement écrit dans l'article, la caractérisation de la cellulose en distinguant chacun des alcools n'est pas chose facile. Petzold et al.⁷ ont d'ailleurs eu recours à plusieurs méthodes avancées de couplage : le 1H COSY qui permet d'associer les couplages des protons entre eux et le HSQC qui associe les protons à leur carbone respectif. Ce détail semble bénin, mais cela démontre que l'association n'est pas claire, et ce, même en solution, ce qui ne sera pas le cas du projet présent. Autre fait

important de l'article, il est noté que l'ajout d'une petite quantité d'eau aux conditions réactionnelles augmentait grandement la réactivité des groupements alcools. Chemin faisant, la sélectivité réactionnelle entre les différents alcools était ainsi perdue. Par ailleurs, afin de ne faire réagir que les alcools secondaires de la cellulose, on a dû faire une préprotection avec un groupement trityl de l'alcool primaire. «trityl» est le nom raccourci du groupement tri-phényl méthyle qui est stériquement énorme et se situe dans les réactifs de derniers recours pour distinguer deux alcools par l'encombrement stérique. À titre de comparaison qualitative de grosseur, la Figure 2.1 ci-dessous donne une bonne approximation des différences de tailles entre les deux groupements, il faut savoir qu'une distinction par encombrement stérique est une distinction qui n'est faite que par la taille des groupements, un groupement plus gros gênera davantage la réaction qu'un groupement plus petit et vice-versa¹³.

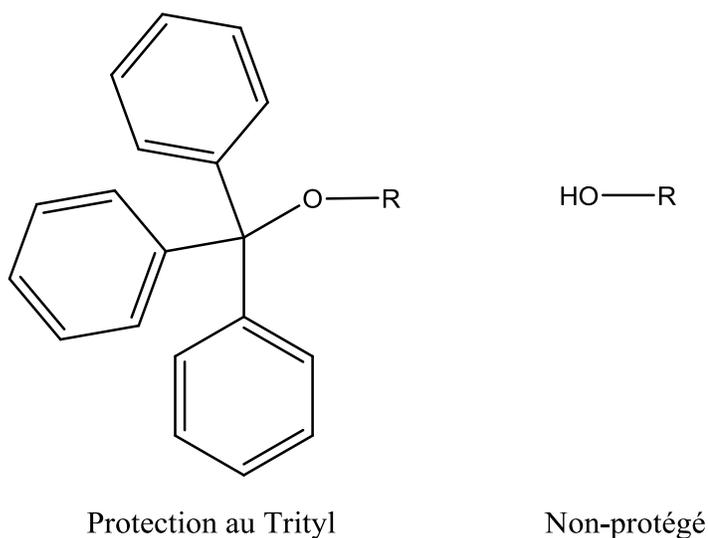


Figure 2.1: Comparaison qualitative de la taille du groupement trityl

Avant d'aller vers les autres réactions, il est important de faire mention que ce genre de réaction, dit d'alkylation, avec les alcools libres présents dans la cellulose forme des groupements dits éthers. Les éthers, surtout les éthers méthyliques et éthyliques, sont très stables dans le temps et ne sont pas du tout sensibles à l'hydrolyse et requièrent des conditions très rudes (notamment avec du BBr_3 , un acide de Lewis très fort) pour être clivés. Cette stabilité contraste beaucoup avec les esters formés lors de l'acétylation et de l'acylation avec un acide gras qui sont les prochains sujets traités.

L'acétylation et l'acylation sont en réalité une seule et même réaction impliquant un substrat différent. Le produit de ces réactions, l'ester, est typiquement sensible à l'hydrolyse et se verra même saponifié en contact avec une base. Le principe de ce genre de fonctionnalisation se fait en deux étapes : la première consiste à activer l'acide gras (ou l'acétate) et la deuxième consiste à faire réagir le produit activé avec la cellulose. Dans le cas de l'acétate, le produit activé est commercialement disponible et peu coûteux, il s'agit de l'anhydride acétique⁵. La réaction se fait même directement dans le réactif avec l'ajout de quelques gouttes d'acide sulfurique concentrées pour catalyser la réaction.¹⁴ Fait intéressant, le réactif lui-même, l'anhydride acétique, a la capacité de déshydrater directement le substrat en produisant de l'acide acétique, bien que cela ne soit pas directement nécessaire ; le tout étant préalablement séché sous vide à 80 °C. La caractérisation typique de cette fibre acétylée implique des analyses infrarouges et de diffraction X. Cette méthode n'est pas en solution, mais n'implique pas que la surface. Par ailleurs, Frisoni et al.¹⁴ mentionnent un changement morphologique de l'apparence des fibres, notamment la disparition de trous sur celles-ci, en analyse microscopique électronique à balayage. Dans le cas des acides gras, pour l'étape d'activation, la fonction anhydride n'est pas employée pour éviter de gaspiller la moitié du réactif; on préfère en faire un chlorure d'acyle. Pour ce faire, l'acide gras en question est mis en contact avec du chlorure de thionyle qui remplace le groupement OH de l'acide par un groupement Cl¹². Cette étape, bien que simple, limite les possibilités de fonctions sur l'acide gras. En effet, le chlorure de thionyle, en plus de dégager de l'acide chlorhydrique en réagissant, a la capacité de transformer n'importe quel groupement hydroxyle (OH) en groupement chlorure (Cl) et même d'éliminer directement celui-ci pour former des alcènes. Le chlorure de thionyle est, par ailleurs, un excellent électrophile et conduira à plusieurs réactions secondaires avec quelconques nucléophiles faibles présents sur la molécule. Bref, on peut qualifier les conditions de formation de chlorure d'acyle comme étant rudes et peu compatibles avec une multitude de fonctions. Ce qui correspond à une limitation majeure dans cette méthode. Il est donc peu surprenant que l'étude ne s'arrête qu'aux différences de longueur de chaînes de l'acide gras soit : C6, C12, C18 et C22. Pour contourner ce problème, des conditions «douces» d'estérification de Fischer ont été employées sur la cellulose¹⁵. La réaction se fait directement dans l'acide carboxylique fonctionnalisant à reflux pendant quatre heures. Ces acides étant l'acide 2-bromopropionique, l'acide 4-penténoïque, l'acide 3-mercaptopropionique et l'acide propiolique, les conditions à reflux dépassent les

200°C, il ne s'agit donc pas du tout de conditions douces. Boujemaoui et al.¹⁵, qualifient d'ailleurs l'étape de fonctionnalisation davantage comme une étape d'hydrolyse ; ils se servent de cette étape pour générer la nanocellulose à partir d'une cellulose filtrable. Une observation importante de l'étude est que les degrés de substitution calculés par analyse élémentaire gravimétrique sont très faibles compte tenu des conditions employées. Par analyse élémentaire, on fait référence ici On parle de degrés de substitutions variant entre 0,06 à 0,27 (pour un maximum possible de 3 oxygènes fonctionnalisés) pour une réaction pénétrant l'entièreté du substrat (l'analyse élémentaire s'effectuant sur l'entièreté et non la surface). L'étape d'activation de substrat semble donc indispensable à une bonne fonctionnalisation de la cellulose. La deuxième étape, correspondant à mélanger l'acide gras activé avec la cellulose, a été étudiée dans deux différents solvants : le DiMéthylFormamide et le toluène.¹⁶ Le DMF étant fortement polaire, il a la capacité de pénétrer et de gonfler la cellulose alors que le toluène n'en a pas la capacité.¹⁶ Dans cette procédure, Freire et al. spécifient que ces deux solvants sont employés pour exploiter les différences au niveau du degré de substitution. Ce degré de substitution est, par ailleurs, déterminé par analyse GC/MS d'un hydrolysat basique du substrat et aussi par analyse élémentaire gravimétrique. Effectivement, le DMF donne un degré de substitution plus élevé que le toluène pouvant être associé à une pénétration en profondeur de la cellulose. Encore une fois, ce degré de substitution est basé sur la moyenne de substitution sur tous les monomères présents sur la fibre. La valeur de celui-ci doit donc être contenue entre 0 et 3, car 3 groupements hydroxyles sont présents sur chacune des unités monomériques de cellulose. Or, Freire et al.¹⁶ se sont retrouvés avec des valeurs négatives de degrés de substitution (donc que la cellulose non modifiée avait un contenu supérieur en acide gras que l'échantillon) notamment pour les modifications avec les acides gras C18 et C22 dans le toluène. Compte tenu du fait que l'analyse élémentaire et l'hydrolyse impliquaient une moyenne sur l'entièreté et non la surface du substrat, une fonctionnalisation purement surfacique se retrouverait négligeable dans ces conditions et pourrait facilement tomber dans les bornes d'erreurs ($\pm 2\%$) et donner ces valeurs négatives. Ayant une diffusion lente et une grande hydrophobicité il est prévisible qu'en solution dans le toluène, les acides gras C18 et C22 ne pénètrent pas à l'intérieur du solide hydrophile qu'est la cellulose. Surtout si le solvant ne provoque aucun gonflement de celle-ci. Bref, bien que l'étude ne stipule pas que la réaction ne soit effectuée qu'en surface^{6,12,16}, les très faibles concentrations sous le seuil de détections nous le montre. Ceci est d'ailleurs surprenant

qu'aucune observation n'est faite en ce sens par l'auteur étant donné la fonctionnalisation surfacique étudiée et publiée auparavant en 2002 par Baiardo et al.¹⁷. En effet, ces auteurs ont effectué des réactions d'éthérisation et d'estérification de la cellulose en conditions différentes, notamment dans le CCl_4 un solvant très apolaire (et banni pour des raisons environnementales évidentes) pour la réaction d'estérification. La caractérisation par analyse spectrométrique de masse à ionisation secondaire (SIMS) montre bien que la surface a été modifiée dans tous les cas proposés par les auteurs. Par contre, bien que les auteurs indiquent une réaction uniquement en surface, la caractérisation infrarouge montre l'apparition évidente de nouvelles fonctions sur la cellulose, qui bien que peu dominantes ne devraient pas apparaître si la réaction ne s'était déroulée qu'en surface. La caractérisation infrarouge aurait dû être littéralement non concluante, sans traces de nouvelles fonctions, puisqu'il s'agit d'une analyse reposant sur l'entièreté du substrat et que les fonctions en surfaces de la cellulose sont fortement négligeables en nombre comparativement à celles présentes dans la fibre, de telle sorte qu'elles seraient invisibles sur un spectre infrarouge comparativement au produit de départ. Changeant de contexte, une idée similaire au levier synthétique de silicium a été présentée par Elschner et al.¹⁸ : les carbonates de cellulose. L'idée consiste à faire réagir la surface de la cellulose avec un chloroformate pour former un carbonate, qui, réagira avec une amine pour former un carbamate. L'idée générale s'illustre comme suit dans la Figure 2.2 :

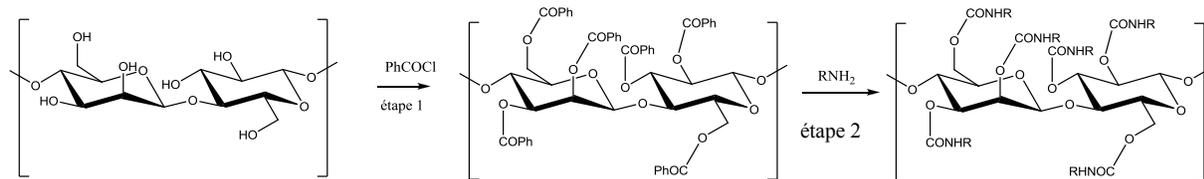


Figure 2.2: Idée générale d'un levier synthétique basé sur les carbonates

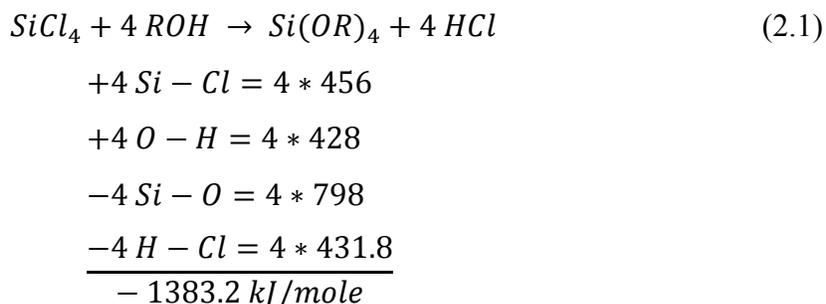
Le phosgène étant un gaz extrêmement toxique et dangereux à manipuler, un chloroformate qui est en fait du phosgène monosubstitué a été employé à la place. Il est à remarquer ici qu'un alcool fonctionnalisant ne peut être employé dans cette méthodologie : le produit final, encore un carbonate, est trop peu stable vis-à-vis l'hydrolyse. En fait, fonctionnaliser avec un alcool implique directement de reformer l'intermédiaire réactif de l'étape 1. Seules des amines peuvent remplir la tâche et former un carbamate, plus stable par résonance, mais tout de même sensible. Cette méthodologie a cependant la force d'être sélective vis-à-vis chacun des alcools, mais fonctionne encore sur l'entièreté du substrat et non la surface de celui-ci. Finalement, les

réactions effectuées se sont fait sur un temps de 24 heures et en solutions, elles ne sont donc qu'applicables qu'à petites échelles.

L'idée d'employer du SiCl_4 comme activant à la place d'iodure (donnant des éthers de cellulose), de chlorure d'acyle (donnant des esters de cellulose) et de chloroformates (donnant des carbonates) découle directement des problèmes rencontrés par ces méthodes préalablement étudiées. D'une part, le tétrachlorure de silicium réagit instantanément avec tout groupement hydroxyle. D'autres parts, il est moins coûteux que le phosgène ainsi que chacun de ses dérivés en plus d'être significativement moins toxique. Le SiCl_4 permet aussi d'ajouter un maximum de 3 fonctions par hydroxyle au lieu d'une seule pour les carbonates et l'encombrement stérique généré devrait permettre au produit final d'être stable. La prochaine section se voit donc être une revue des réactions ayant impliqué ce réactif ainsi que des réactions similaires impliquant le silicium.

2.3 Réactions impliquant le tétrachlorure de silicium

Le silicium est un élément hautement oxophile et se retrouve naturellement sous forme de silice (SiO_2). Cette oxophilie est, par ailleurs, très visible dans l'énergie de dissociation des liens Si-O. Dans un système tétravalent, on compte 456 kJ/mole par liaisons Si-Cl, alors que la valeur grimpe à 798 kJ/mole par liaison Si-O.¹⁹ En ajoutant les forces de liaisons des autres produits : H-Cl 431.8 et O-H 428 kJ/mole, on obtient pour l'équation 2.1 suivante :



On peut donc voir que la réaction du SiCl_4 avec un alcool est très favorisée enthalpiquement sans même tenir compte des aspects entropiques (dégagement de HCl gazeux) tout aussi favorables.

Le tétrachlorure de silicium a été employé de multiples façons pour recouvrir et fonctionnaliser des surfaces telles que des céramiques, des nanoparticules et des polymères oxydés.²⁰⁻³⁰ En débutant avec les céramiques, Piascik et al.²³ ont étudié le dépôt en phase vapeur de SiCl_4 et d'eau sur des céramiques de zircone dans le but d'en améliorer l'adhésion avec des composites de silicone. Le résultat a été une claire déposition de silice sur la surface de la zircone qui a aidé les propriétés mécaniques de celle-ci avec le composite. Motojima et al.²⁷, dans un but d'améliorer la résistance d'alliages de nickel en contact avec des oxydants et des acides forts à chaud ont aussi exposé leurs substrats au SiCl_4 . Les résultats ont montré une amélioration de la résistance à l'exposition au H_2SO_4 1M sans toutefois améliorer les résultats face au HNO_3 . Ferguson et al.²⁵ ont quant à eux utilisé le SiCl_4 à 700K pour pallier à l'inertie chimique de la surface du nitrure de bore en fonctionnalisant la surface avec des silanols dans le but de l'utiliser dans un composite. La fonctionnalisation a bel et bien eu lieu, mais l'étude n'a pas été poussée plus loin pour son utilité. Bien sûr, l'hydrolyse des liens Si-Cl mène aux silanols, Si-OH, mais on peut aussi en faire des éthers silylés, Si-OR, avec un alcool comme réactif à la place de l'eau.

Dans un contexte de nanoparticules de silices, la fonctionnalisation de liens Si-Cl a été exploitée^{20,21,28,30}. Grâce au confinement quantique associé à la nanotaille des particules (5 nm de diamètre²¹), l'étude de stabilité s'est avérée simplifiée. Les auteurs n'ont eu qu'à étudier la fluorescence UV des particules, dissoutes dans le chloroforme et exposées à l'air, qui diminuait à mesure que leurs tailles augmentaient par agglomération des particules à surfaces dégradées. Tout d'abord, Bley et al.³⁰ ont fait la synthèse de nanoparticule par la réaction du réactif de Zintl (KSi) avec le tétrachlorure de silicium. Leur but était tout d'abord d'obtenir des nanoparticules assez stables pour en faire l'analyse. Le tout s'est fait en solution dans le tétrahydrofurane, le glyme ou le diglyme séché et dégazé à reflux pour une période allant de 48 à 96 heures. L'excès de SiCl_4 a ensuite été distillé et, pour éviter la formation d'un gel, les auteurs ont employé du méthanol sec pour fonctionnaliser la surface. Les auteurs qualifient la nouvelle surface formée d'hydrophobe et de stable au point de permettre la séparation avec le sel de KCl formé lors de la réaction. Cette purification s'est faite par ajout massif de méthanol sec qui a la capacité de dissoudre le KCl résiduel que l'on tente d'éliminer. L'article de Bley et al.³⁰ est utile au projet puisqu'il montre déjà que fonctionnaliser une surface couverte de lien Si-Cl est atteignable avec un simple alcool. Il indique aussi une méthode de purification, la trituration, qui serait encore

plus facile à effectuer avec un substrat filtrable, en «noyant» celui-ci dans solvant ayant la capacité de dissoudre les produits secondaires de la réaction. Pour ce qui est de la stabilité, d'autres auteurs dans le même contexte se servent de ce produit final, dit stable, comme intermédiaire réactionnel.²⁰ Baldwin et al.²⁸ ont quant à eux tenté la même réaction avec du 1-octanol à la place du méthanol. Cette modification a par ailleurs permis une caractérisation plus approfondie des produits, dont une étude de dispersion des tailles des particules. Par la suite avec Zou²⁰, le projet s'est poursuivi vers une étude de stabilité comparative du produit d'une trempe directe avec le 1-octanol et un produit de silanisation. La silanisation découle d'une synthèse modifiée débutant par une trempe de la surface Si-Cl par le méthanol donnant le produit final de Bley et al.³⁰. Par contre, le silyl méthyle éther cette fois-ci sert d'intermédiaire réactionnel qui se voit hydrolysé puis substitué par un trichloro alkyle silane. Cette étude montre d'ailleurs une claire amélioration de la stabilité des nanoparticules ayant subi le processus de silanisation, celles-ci ont un temps de vie 6 fois plus long que les particules fonctionnalisées avec le 1-octanol. Une seconde étude effectuée par Zou et al.²¹ a consisté à employer différentes fonctions sur le trichlorosilane employé, l'ester et le bromure. Celles-ci se sont trouvées à être légèrement moins stables que la silanisation avec un groupe alkyle, dégradant d'environ 20% d'intensité fluorescente en 60 jours. Zou et al. ont d'ailleurs émis l'hypothèse, au fil de ces études de stabilité, qu'une surface uniforme ayant de faibles liens a une plus grande stabilité qu'une autre plus irrégulière avec des liaisons plus fortes. Cette observation est valable particulièrement pour les substrats hydrophobes sujets à l'hydrolyse ; une irrégularité mène à une section où l'eau est moins repoussée par la fonctionnalisation hydrophobe et donc peut plus facilement s'infiltrer et substituer celle-ci. Le contexte de ces réactions repose sur des nanoparticules et celles-ci sont déjà très hautes en énergies. Pour être plus précis, cette énergie est en fait une énergie de surface qui se maximise à mesure que la taille des particules diminue. Une particule instable dans ce contexte pourrait se retrouver très stable dans un contexte micro. Malgré tout, les prochaines applications ont privilégié uniquement les fonctionnalisations avec trichlorosilanes.

Allant davantage vers l'appliqué, dans une optique de monocouches autoassemblées, Ferguson et al.²⁴ ont travaillé à fonctionnaliser des surfaces de polyéthylènes oxydées en suivant ce principe de silanisation. Pour ce faire, ils ont exposé des films de LDPE à un plasma

d'oxygène de faible énergie donnant des alcools libres en surface (ainsi que toutes les autres formes oxydées de carbones). La surface n'étant pas du tout uniforme et prête pour la réaction avec le trichloroalkyl silane, les auteurs ont exposé la surface à des cycles de vapeurs de SiCl_4 et d'eau. Cette nouvelle surface, plus uniforme, a pu être caractérisée par XPS et démontre la présence indéniable de silice. Une fonctionnalisation avec un trichloroalkylsilane a pu s'en suivre confirmant le contrôle de l'assemblage couche par couche. Ferguson et al.²⁵ ont aussi constaté que l'oxydation par la même méthode du poly (diméthylsiloxane) (PDMS) conduisait à une surface couverte de silanols pouvant subir le même traitement par la suite. Quarmyne et Chen²⁶, ont adsorbé du poly (vinyl alcool) sur des surfaces de PTFE copolymérisé avec de l'hexafluoropropylène, de PET, et de poly (4-méthyl-1-pentène) pour ensuite faire condenser des nanocouches de silice et/ou d'oxyde de titane par des cycles $\text{SiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ (et $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$) pour obtenir le même genre de surface. Zhao et al.²² quant à eux ont étudié la réaction avec une surface de PTFE oxydé. Ils ont aussi mis en contact cette surface avec des vapeurs de SiCl_4 sans soucis du contrôle de l'humidité afin de la couvrir de silice autoassemblée. Zhao et al.²² ont par la suite comparé cette nouvelle surface avec la surface de départ vis-à-vis la réaction de fonctionnalisation avec le trichlorohexadecylsilane. Peu de différences ont pu être dénotées des deux produits finaux, à l'exception des angles de contact avec l'eau qui ont été supérieurs dans le cas de la surface couverte préalablement de silice. On peut donc associer ces résultats avec les conclusions de Zou et al.²¹ : la couche de silice aurait pu avoir l'effet d'uniformiser la surface et d'augmenter le nombre de groupements hydroxyles prêts à réagir avec le trichloroalkylsilane. Il manque cependant une étude de stabilité des surfaces dans l'article pour davantage conclure sur l'impact de cette possible uniformisation de la surface. Sur l'amidon, Ma et al.³¹ ont greffé par plasma du SiCl_4 puis ont passivé la nouvelle surface avec de l'éthylène diamine. Conservant des amines libres, ils ont pu démarrer des réactions de polymérisation directement sur la surface. Ce genre de réaction est quelque peu surprenante, car le lien Si-N a une énergie de dissociation de 439 kJ/mole ce qui est inférieur à celle du produit de départ (Si-Cl, 456 kJ/mole)¹⁹. Le produit final serait donc peu stable et très sujet à l'hydrolyse (voire l'alcoolyse) pour des raisons d'enthalpies. Par contre, cinétiquement, une amine substituera plus rapidement un chlorure qu'un alcool, puisque son doublet électronique libre est davantage disponible que ceux de l'alcool. Cette contribution cinétique est visible dans la procédure qui n'implique que 133 Pa de pression d'éthylène diamine pendant 30 minutes, sans chauffage, pour passer l'entièreté de la

surface. En guise de comparatif, les conditions de silanization sur le PTFE oxydé se faisaient dans une solution 0.5% de trichloroalkylsilane pendant 6 heures à 70°C²². La réaction en soit demeure tout de même très favorable énergétiquement par la formation d'un ammonium, qui en plus de drainer l'équilibre vers les produits génère une contribution supplémentaire en termes d'enthalpie à l'acide chlorhydrique formée.

2.4 Modification de la cellulose par des dérivés de silicium

Des dérivés de silicium ont aussi été employés pour modifier la cellulose^{2,32-36}. Saheb et Jog² ont montré dans une revue de littérature sur les composites de fibres naturelles que beaucoup d'agents compatibilisants à base de silicium existent déjà et sont commercialement employés. Une bonne partie n'a cependant pas été clairement publiée, notamment pour des raisons de secret industriel. La revue s'est d'ailleurs basée sur des fiches de produits d'Union Carbide et de Kenrich pour trouver ses exemples de compatibilisants silylés. Ceux-ci découlent tous du principe de silanization traité dans la section précédente ; ils ont tous trois fonctions pour réagir avec la surface de la cellulose et une pour modifier ses propriétés. On retrouve, entre autres, le trichlorovinyl silane comme agent de couplage entre la cellulose et le polyéthylène. Le choix d'une courte chaîne pouvant réagir de manière radicalaire avec le polyéthylène diffère de la stratégie d'estérification avec une chaîne grasse; on ne cherche pas nécessairement à rendre hydrophobe la cellulose, on cherche à directement la lier chimiquement au polyéthylène. D'autres agents de couplage ne sont cependant pas des trichlorures, mais plutôt des triméthoxys et des triéthoxys silanes, qui ne dégageront pas d'acide chlorhydrique, mais plutôt respectivement du méthanol et de l'éthanol. Par exemple, le (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane, présenté à la figure 2.3 est un de ces agents, il est applicable avec des élastomères butyliques, d'autres époxys, des dérivés phénoliques et de mélamine.

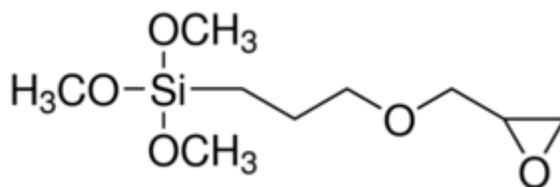


Figure 2.3 Structure du (3-Glycidyloxypropyl)triméthoxysilane

Un large développement d'agents de compatibilisation semble avoir été fait en suivant cette optique ce qui effleure le concept du levier synthétique sans toutefois en faire mention. En effet, chacun de ces réactifs est préalablement modifié sur mesure avec la chaîne ayant la fonction désirée. Cette approche a l'avantage d'avoir une seule étape, mais demande une synthèse spécifique potentiellement coûteuse du réactif. Les conditions vont aussi grandement changer d'une matrice à l'autre puisque le réactif change complètement de propriétés, ce qui n'est pas le cas avec le levier synthétique. Effectivement, une fois optimisée, la réaction d'ancrage du tétrachlorure de silicium sur la surface de la cellulose est la même, peu importe la matrice choisie. Seul l'alcool fonctionnalisant ajouté diffère d'une matrice à l'autre. Fait notable de ces compatibilisants est qu'un seul est à base de chlorures; il semble y avoir un certain problème vis-à-vis le dégagement de HCl engendré par la réaction. De l'autre côté, il est surprenant que l'ancrage de l'agent compatibilisant se fasse au point de permettre une aussi grande diversification des réactifs silyl-éther. En effet, la réussite de l'ancrage ne repose sur aucune stabilisation d'enthalpie : on remplace un alcool (méthanol ou éthanol sur le silane) par un alcool (groupements hydroxyles à la surface de la cellulose). Une étude d'Abdelmouleh et al.³⁷ sur les dérivés trialkoxy méthacryliques, aminés, hexadecylés et thiolés montre par ailleurs des conditions réactionnelles peu usuelles. Tout d'abord, le tri silyl-éther est préhydrolysé dans une solution d'éthanol/eau 80/20 v/v pendant deux heures avec la cellulose. Le mélange est par la suite centrifugé pendant 20 minutes à 2500 RPM pour être séché à température de la pièce pendant 2 jours. Finalement, le produit est chauffé à 120 °C pendant deux heures sous atmosphère d'azote. Ce dernier traitement a d'ailleurs un impact important sur les propriétés finales du produit. La nécessité de ce genre de traitement est par ailleurs traitée par Xie et al.¹, dans une revue de littérature des agents de couplages de silane destiné aux composites de fibre naturelle (l'aspect composite de l'article est traité dans la prochaine section). Le mécanisme (voir Figure 2.4) débute par l'hydrolyse du trialkoxysilane qui s'en suit d'une polycondensation du réactif. Cette étape n'est d'ailleurs pas nécessaire pour une réaction avec des silanols en surface par leur plus haute acidité¹. Même à haute température, les hydroxyles de la surface de la cellulose ne sont pas en mesure de substituer directement les alkoxy présents sur le compatibilisant¹. Suite à une poly condensation du réactif, une adsorption de ceux-ci s'en suit sur le substrat. Cette adsorption n'est basée que sur des ponts hydrogène entre les différents alcools, mais semble suffisamment forte pour induire une légère amélioration de l'angle de

contact, par exemple, avec un trialkoxysilane hydrophobe³⁷. Par la suite, c'est le traitement thermique qui élimine de la vapeur d'eau, drainant l'équilibre, qui donne une fonctionnalisation optimale du substrat.

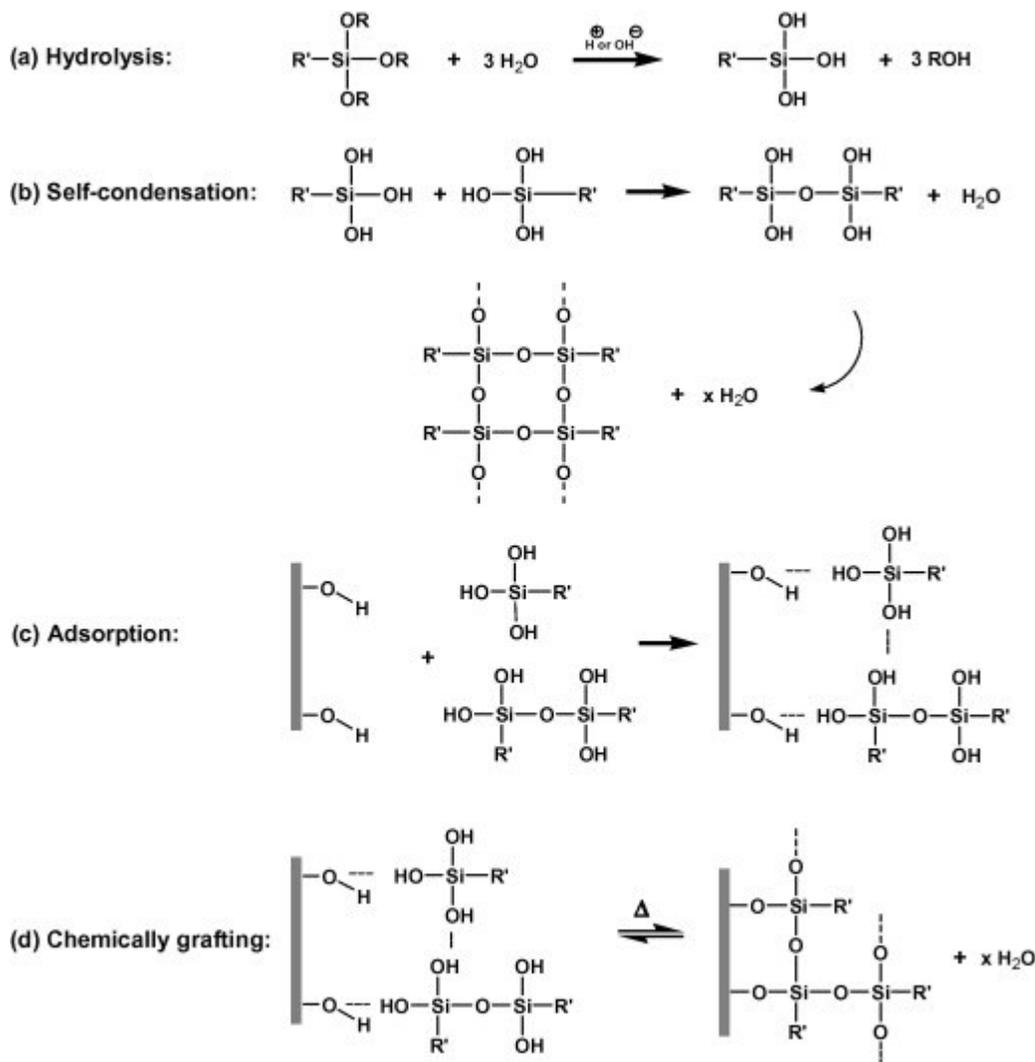


Figure 2.4 : Mécanisme de liaison des trialkoxysilane avec la cellulose¹

De point de vue mécanistique, la fonctionnalisation est plausible, mais peu usuelle étant donné la substitution directe d'une molécule d'eau. En fait, sans étape d'adsorption préalable, il serait inconcevable qu'un silanol condense avec un alcool sans catalyseur acide pour des raisons purement entropiques. En effet, l'étape d'adsorption est suivie d'un séchage qui enlève les degrés de liberté permis par le solvant et force les silanols à rester "collés" aux alcools de la cellulose. La contribution entropique d'un catalyseur acide se voit par la création de charges qui orientent le silanol vers la cellulose, l'alcool de la cellulose étant plus basique. Xie et al ¹

accordent aussi une très grande importance à l'hydrolyse des liens Si-O-C présents dans les produits finaux. En effet, plusieurs facteurs, notamment de longueurs de chaîne séparant la fonctionnalité de l'atome de silicium et le type de fonctionnalité ont été étudié quant à leur impact vis-à-vis l'hydrolyse. Par exemple, pour les dérivés méthacryliques, le dérivé n'espacant que d'un carbone le silane de l'ester méthacrylique s'hydrolyse 20 fois plus rapidement que celui espacé de trois carbones illustré à la Figure 2.5.

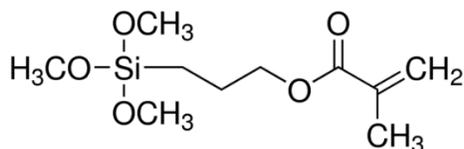


Figure 2.5 Structure de l'agent fonctionnalisant dérivé méthacrylique espacé de trois carbones

Pour se centrer davantage sur ce qui est pertinent, l'impact des multiples observations¹ de manque de stabilité vis-à-vis l'hydrolyse a un potentiel d'affecter la crédibilité du levier synthétique en soi. En effet, la première étape d'hydrolyse du levier synthétique étant la perte de l'alcool fonctionnalisant, le levier synthétique se verrait inutilisable s'il n'était pas stable. Néanmoins, la méthode du levier synthétique de silice diffère tout de même des trialkoxysilanes sur plusieurs points. Tout d'abord, un excès d'humidité du substrat engendre la formation d'acide chlorhydrique, mais aussi, et surtout la formation de couches de silices à la surface du substrat. Conformément aux observations de Zou et al²⁰ traités précédemment, ces couches de silices amélioreraient la stabilité de la fonction en uniformisant la surface. La formation de ces couches uniformes est impossible dans le cas des trialkoxysilane; la fonction greffée empêchant toutes accumulations de couches uniformes. L'hydrolyse des courtes chaînes dirige aussi vers un choix de chaînes plus longues comme alcools fonctionnalisant pour maximiser les chances de succès. Finalement, les observations de Xie et al¹ sont faites sur de la fibre naturelle, donc, contenant encore d'autres composantes comme la lignine et l'hémicellulose qui peuvent interférer. Pour cette raison, les premiers tests de la méthodologie seront conduits sur la cellulose microcristalline commerciale préalablement purifiée. D'autant plus que des fonctionnalisations réalisées sur de la fibre microcristalline se sont montrées stables même sous une extraction de 15 heures au Soxhlet avec de l'éthanol.¹ Finalement, pour ce qui est de l'impact de l'acide sur la structure de la fibre, celui-ci a été démontré¹. Par contre, l'impact est négligeable dans le cas

du trichlorovinylsilane. En effet, le benzène, le solvant de la réaction a un impact négatif plus important.¹

Poursuivant, Ferjani et al.³² ont modifié des membranes de di-acétate de cellulose avec du polyméthyl hydrosilane. La réaction a été effectuée en solution avec un catalyseur de platine, le H_2PtCl_4 hydraté. Le film composant la membrane est généré des suites de l'évaporation des solvants. Les aspects significatifs de l'étude pour le projet sont l'utilisation d'une différente réaction, soit une réaction d'oxydo-réduction d'un hydrosilane à la place d'une simple substitution d'un chlorure. Ce genre de réaction montre qu'il est possible d'obtenir les mêmes produits, mais en partant de liaisons Si-H dans le produit réagissant plutôt que des liaisons Si-Cl. Ainsi, des problèmes en cours de route, notamment causés par l'acide chlorhydrique formée pourraient trouver leurs solutions par l'emploi d'un hydrosilane.

Meng et al.³⁶. pour leur part, ont traité la surface de la cellulose avec du tétrachlorure de titane (TiCl_4) avant de la fonctionnaliser avec le 4,6-diaminohexyl triéthoxysilane. Typiquement, ce genre de traitement au titane a été employé pour améliorer l'adsorption des ions à la surface de la cellulose^{38,39} et même de l'aluminium⁴⁰. Par contre, dans le cas présent, le traitement au Ti(IV) a amélioré l'uniformité et la réactivité de la surface pour la fonctionnalisation avec le 4,6-diaminohexyl-triéthoxysilane. Ceci corrobore aussi avec les observations de Zou et al.²¹, préalablement discutées, traitant de l'impact important de l'uniformité de la surface vis-à-vis de la qualité de la fonctionnalisation subséquente.

Goussé et al.^{33,35} ont quant à eux étudié la silylation partielle de la cellulose avec l'isopropyl-diméthylchlorosilane, présenté à la Figure 2.6. Il s'agit d'un groupement protecteur d'alcool utilisé en synthèse organique.

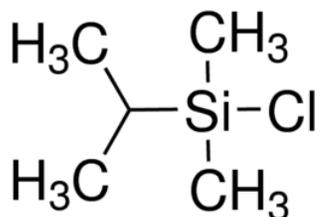


Figure 2.6 Structure de l'isopropyl-diméthylchlorosilane

Par groupements protecteurs, on entend un groupement empêchant la réaction d'une fonction dans certaines conditions, mais qui peut être retiré dans d'autres conditions pour régénérer la fonction de départ. Dans le cas présent, des conditions aqueuses acides ou un contact avec un fluorure enlèveraient le l'isopropyldimethylsilane de la surface de la cellulose. La réaction de protection est par ailleurs une version monovalente du processus de silanization montré dans les agents de couplages commerciaux. En comparaison avec le levier synthétique, il s'agit d'une version en une seule étape sans emploi d'alcool fonctionnalisant, avec bien sûr, l'absence de flexibilités de groupement en découlant. La caractérisation du produit par Goussé et al. apporte d'ailleurs certaines interrogations vis-à-vis le projet. Tout d'abord, l'évaluation du degré de substitution de surface maximal de la fibre est très élevée, soit 1.5 (sur un total de 3). Cette limite a d'ailleurs été modélisée par les auteurs qui en ont conclu que la moitié des alcools d'une microfibre se retrouvaient en surface. Aussi, pour les auteurs, ce degré de substitution surface se calcule en divisant par 0.6 le ratio total des chaînes de cellulose sur la microfibre moyenne³³. La valeur «0.6» découle d'une analyse cristallographique des auteurs concluant à un ratio de 17 chaînes de cellulose en surface sur 28 chaînes composant l'entièreté du cristal de cellulose. Cependant, ce ratio devrait multiplier et non diviser le degré de substitution total obtenu, autrement on calculerait davantage de chaînes en surface que dans l'entièreté du cristal.

La démarche des auteurs découle de leur précédent article³⁵ suivant la morphologie des fibres de cellulose à mesure que celles-ci réagissent avec un trialkylchlorosilane. Les auteurs ont effectué la caractérisation des fibres par spectroscopie infrarouge et par analyse élémentaire pour ensuite faire corroborer les résultats avec l'analyse morphologique et de dispersion dans le THF. Ils ont considéré que la réaction ne s'effectuait qu'en surface tant et aussi longtemps que la morphologie de la fibre n'en était pas affectée d'où le degré de substitution maximal de 0.6. Au-delà de ce degré de substitution, la morphologie change et la dispersion dans le THF (tétrahydrofurane) tend à se maximiser. Bien que l'observation soit basée sur des observations valables, dans tous les cas la réaction a dû s'effectuer dans l'entièreté du substrat et non uniquement sur la surface pour de multiples raisons. Tout d'abord, comparativement à des solvants comme le 1,2-dichloroéthane, le dichlorométhane et l'hexane, le THF est un solvant polaire (miscible même avec l'eau) qui a davantage le potentiel de pénétrer profondément dans la cellulose. Deuxièmement, l'absence de changements morphologiques n'implique pas

directement que celle-ci n'a pas réagi en profondeur. En fait cela indique qu'uniquement la réaction n'a pas touché assez d'alcools pour contrecarrer des interactions de ponts hydrogènes à l'intérieur de la fibre. Finalement, hors des sections amorphes facilement déformables par le solvant, les sections cristallines n'offrent qu'une portion négligeable de groupements alcools prêts à réagir en surface. Un cristal de cellulose ayant des dimensions de l'ordre du micron, 10^{-6} m, et un monomère de sucre étant de l'ordre du demi-nanomètre, on constate que l'écart de dimension engendre une quantité négligeable d'unités monomériques en surface vis-à-vis de l'intérieur. Malgré tout, l'article de Goussé et al.³³ présente une étude rhéologique dans l'oléate de méthyle pertinente au projet présent puisque celle-ci permet de conclure que la cellulose modifiée est bien dispersée dans le solvant apolaire et ne forme pas d'agglomérats, contrairement au produit de départ. Ce même genre d'analyse peut facilement être employé dans le présent projet.

Cuevas et al.³⁴ par la technique d'électronébulisation (électro-spray) ont fait la synthèse de nanoparticules de silices. Ces nanoparticules de silices ont par la suite été fonctionnalisées avec l'aminopropyltriéthoxysilane, couvrant la surface de fonctions amines, nucléophiles. Une fois fait, les auteurs ont fait réagir les amines avec le chlorure cyanurique, un réactif commercial ayant trois points d'attache pour les nucléophiles (chacun des carbones possédant un chlore dans la Figure 2.7 ci-dessous)

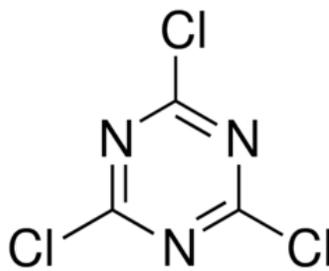


Figure 2.7 Chlorure cyanurique

La surface de la nanoparticule, maintenant électrophile, peut réagir avec les alcools en surface de la cellulose. Cette méthodologie c'est avérée efficace puisque l'on retrouve des particules de silices adhérents à la surface des fibres avec une analyse EDS en microscopie électronique à balayage. Cette réaction se retrouve à suivre le même principe du levier synthétique avec une réactivité plus faible. Les auteurs illustrant eux-mêmes les réactions secondaires d'hydrolyse de la surface et devant préfonctionnaliser les nanoparticules pour qu'elles exposent des amines,

groupements beaucoup plus nucléophiles que des hydroxyles. L'emploi du chlorure cyanurique revient à employer un électrophile multivalent, comme le tétrachlorure de silicium, qui couvre l'entièreté de la surface des nanoparticules avec des groupements réactifs. Ces groupements réactifs, ici des chlorures (C-Cl), peuvent par la suite être substitué par un nucléophile faible fonctionnalisant, dans ce cas-ci l'alcool à la surface de la fibre de cellulose. Donc, conceptuellement, il s'agit du même principe que le levier synthétique présenté dans le présent projet. Un aspect marquant et pertinent pour le projet de cette recherche est l'emploi de la cellulose comme alcool fonctionnalisant et non comme surface. Transposé au présent projet, ceci montre un possible problème d'agglomération cellulose-cellulose par l'emploi du SiCl_4 : les fibres voisines pouvant vraisemblablement réagir avec la surface couverte de liens Si-Cl par le biais de leurs hydroxyles encore libres. Si cela arrivait, on se retrouverait avec un gel non fonctionnalisable.

2.5 Composites de cellulose

Un aspect important duquel les propriétés mécaniques sont dépendantes est la longueur des fibres. Saheb et Jog² définissent une longueur critique minimale pour développer une réponse complète sous tension dans la matrice. Cette longueur critique rappelle l'équation théorique d'Halpin-Tsai⁴¹, en suivant la notation originale pour des filaments orientés dans la matrice :

$$\frac{\bar{p}}{p_m} = \frac{1+\xi\eta\phi}{1-\eta\phi} \text{ où } \eta = \frac{\frac{p_f}{p_m}-1}{\frac{p_f}{p_m}+\xi} \text{ et } \xi = \left(\frac{l}{d}\right)^{1.73} + 40\phi^{10} \quad (2.2)$$

\bar{p} , p_m et p_f sont respectivement les modules du composite, de la matrice et de la fibre.

ξ est un facteur de forme et est défini ici pour les filaments orientés («oriented whiskers»).

ϕ est la fraction volumique de fibre dans le polymère.

l/d est le rapport longueur sur diamètre de la fibre.

On constate de l'équation 2.2, de par le facteur ξ multipliant une partie du numérateur composant le module du composite, que le rapport l/d de la fibre a un impact important sur le module du composite. Pour un même type de fibre le diamètre demeurant relativement constant,

on peut déduire directement l'impact clair de la longueur sur le module. Cette équation ne tient aucunement compte de l'adhésion de la matrice avec la fibre.

Encore dans la revue de littérature de Saheb et Jog.², des composites basés sur des fibres naturelles ont été étudiés. De manière plus pertinente au projet, deux agents de compatibilisation ont été comparés en terme de propriétés mécanique dans le HDPE : le 3-(triméthoxysilyl)propyle méthacrylate (voir Figure 2.5 pour structure) et l'épolène C18, un polyéthylène avec fonctions maléïques. Selon les auteurs, le traitement au silane s'est retrouvé à donner des propriétés mécaniques supérieures. Sans modifications, par contre, il a été constaté que la fibre de cellulose augmentait le niveau de raideur du composite tout en réduisant sa contrainte maximale. Le manque d'adhésion entre la fibre et la matrice pourrait être responsable de la baisse de la contrainte maximale. On peut voir les conséquences d'un manque d'adhésion comme si l'une des composantes (la fibre) occupait une partie de la section subissant la contrainte sans participer à la réponse. Agissant un peu comme des bulles d'air dans le polymère la force est répartie sur une plus petite surface effective, découlant donc vers une contrainte maximale moins grande.

Ifuku et Yano⁹ ainsi que Samat et al.⁴² ont étudié l'impact d'une fonctionnalisation avec l'aminopropyltriéthoxysilane de la MFC et MCC, dans respectivement des composites d'acrylique et de polypropylène. Dans les deux cas, le silane a été mélangé à la fibre de cellulose en conditions hydrolysantes 80/20 v/v éthanol/eau, pour ensuite conclure avec un séchage à 120 °C exactement comme la procédure d'Abdelmouleh et al.³⁷.

Pour les composites d'acrylique⁹, une étape subséquente de purification a été effectuée : une extraction au Soxhlet avec de l'éthanol pendant 24h. Cette étape, en se fiant aux résultats sur la fibre naturelle, aurait dû conduire à l'hydrolyse presque complète de la fonctionnalisation préalable¹. Ceci met en évidence la distinction claire des propriétés de la MFC avec la fibre naturelle. La MFC fonctionnalisée obtenue a ensuite été directement mélangée sous pression réduite avec la résine d'acrylique qui a ensuite été cuite sous UV. Ce genre de mélange diffère des mélanges classiques, car le celui-ci est fait avec le précurseur et non avec le polymère fondu. Une caractérisation complète a ensuite été faite des composites via la spectroscopie

infrarouge, la diffraction X, l'étude morphologique et des propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques se montrent par ailleurs grandement améliorées par la fonctionnalisation de la MFC. Le module de Young a augmenté de 826 à 1494 MPa et la contrainte maximale a augmenté de 33.7 à 42.7 MPa en passant de la MFC non traitée à la MFC la mieux fonctionnalisée dans des composites chargés à 34 % de poids. Fait marquant est que la cellulose la plus adsorbée en agent compatibilisant (0.96 mmol/g) a donné des composites avec de moins bonnes propriétés mécaniques que la version légèrement moins adsorbée (0.89 mmol/g). Pour ce qui est de l'étude morphologique en MEB, les fibres de MFC non traitées sont clairement visibles et mises à nu après l'essai de traction, comparativement aux fibres traitées très peu distinctes de la matrice.

Dans le cas du polypropylène⁴², une caractérisation complète a ensuite été faite des composites via la spectroscopie infrarouge, la diffraction X, l'étude morphologique et les propriétés mécaniques. La spectroscopie infrarouge de la MCC fonctionnalisée s'avère, par ailleurs, pertinentes au projet puisqu'elle montre le genre de changements de pics à prévoir pour le levier synthétique.

L'étude des propriétés mécaniques a été effectuée pour caractériser les différents modules de Young et contraintes maximales des composites à différentes concentrations massiques : 2, 4, 8 et 12 %. La fonctionnalisation au silane a ainsi été comparée à la cellulose non modifiée ainsi qu'à une compatibilisation avec du polyéthylène ayant des fonctions maléiques (composant 1% massique du mélange). Du point de vue de la contrainte maximale, les deux substrats compatibilisés se sont retrouvés à avoir des résultats similaires, mais légèrement supérieurs au composite de MCC pure; tous les domaines d'incertitude s'enchevêtrent. Par contre, du point de vue du module de Young, la MCC non fonctionnalisée a donné le même module que le polypropylène pur, et ce, aux quatre différents pourcentages. Pour les composites compatibilisés, le module augmente graduellement de 1100 à 1300 MPa de 0 à 8% de concentration pour demeurer stable à 1300 MPa à 12%. On constate aussi que le 1% de polyéthylène greffé anhydride maléique a un impact négatif sur le module de Young à 2% de MCC, ce qui ne se voit pas dans le cas du silane. Ceci s'expliquerait par le fait que ce polyéthylène greffé anhydride maléique, pris seul, aurait un module de Young plus faible que la matrice employée. Bref, l'amélioration est de beaucoup moindre dans le cas des composites

de polypropylène comparativement à l'acrylique. Il ne serait pas surprenant que la fonctionnalisation ait joué un rôle directement dans la polymérisation de la résine acrylique, ce qui aurait directement lié chimiquement la cellulose au polymère. Aussi, le choix d'un aminosilane à la place d'un simple silane hydrophobe semble d'ailleurs surprenant à prime abords pour le polypropylène.

Revenant sur la revue de littérature des composites de fibres naturelles avec agents compatibilisants à base de silanes, qui a été faite par Xie et al¹, des explications ressortent quant à l'emploi des aminosilanes comme agents fonctionnalisants dans des polyoléfines. Tout d'abord, ceux-ci ont été comparés aux trialkoxysilanes hydrophobes pour les surpasser dans les composites cellulose/polyéthylène et cellulose/polypropylène¹. Plusieurs hypothèses ont été formulées, notamment quant à l'acidité et à la basicité du système¹, mais la plus logique semble être due aux fortes interactions entre le groupement amine et les groupements hydroxyyles de la fibre. Celles-ci formeraient une structure semblable à une cage d'interpénétration du réseau de la fibre et du polymère. Ces interactions ne sont d'ailleurs possibles que si la fibre n'est pas complètement couverte par l'agent compatibilisant. Ce genre d'observation sera plus rare, voire impossible, avec le levier synthétique qui réagira avec tous groupements hydroxyyles libres avant toutes fonctionnalisations. Plusieurs autres agents pour le polyéthylène sont cependant suggérés¹, notamment des dérivés vinyliques couplés radicalairement au polymère par l'ajout de peroxyde dicumyle (DCP, Dicumyl peroxide). C'est justement ce genre d'approche qui sera entreprise par le projet.

CHAPITRE 3 Section Expérimentale

3.1 Implications générales de la revue de littérature dans la synthèse des substrats

La cellulose microcristalline ne se solubilise pas¹⁰ (notamment dû à sa structure cristalline), mais elle peut être gonflée par des solvants polaires^{12,16}(notamment par le diméthylformamide (DMF) et l'eau). Le gonflement de la cellulose par le solvant engendre une réaction en profondeur qui ne se limite pas à la surface¹², ce qui n'est pas recherché dans le projet ci-contre. Pour cette raison, un solvant apolaire, le 1,2 dichloroéthane a été employé. D'autant plus qu'il est un excellent solvant du SiCl_4 et est peu hygroscopique ce qui favorisera la réaction. Ce choix permet aussi une transposition plus rapide de la méthodologie à d'autres substrats potentiellement solubles dans des solvants polaires (solubiliser le substrat implique ici que la réaction s'effectuera sur l'entièreté du substrat).

Le tétrachlorure de silicium (SiCl_4) réagit violemment avec l'humidité, l'eau étant en fait l'hydroxyle le plus réactif avec lequel il peut réagir. Fait intéressant est que le produit de la réaction avec l'eau est du SiO_2 , de la silice, il faut donc s'attendre à ce que le montage se couvre d'une pellicule blanchâtre soluble uniquement dans les bases aqueuses fortes (et le HF, mais c'est à éviter). À chaque fois qu'un hydroxyle réagit avec un lien Si-Cl, une molécule de chlorure d'hydrogène est libérée, ce qui rend le milieu réactionnel rapidement très acide. Dans le cas de la cellulose, étant un polymère basé sur des groupements cétales, elle est sensible à l'hydrolyse acide⁴³ il faut donc minimiser ce contact.

Selon la littérature, le produit final de la réaction serait sensible à l'humidité et dégraderait via un mécanisme d'hydrolyse.^{1,20,21} Cette sensibilité est affectée par la taille des groupements greffés (donc par la taille de la chaîne de l'alcool fonctionnalisant). Plus les groupements greffés sont grands, plus grande est la stabilité par des effets d'encombrement stérique¹ (et potentiellement d'augmentation d'hydrophobicité du substrat). Aussi, une substitution uniforme et complète est cruciale à la stabilité du produit final²¹. Pour cette raison, il est préférable qu'un

léger excès de SiCl_4 soit présent lors de l'ajout d'alcool fonctionnalisant pour inhiber une quelconque présence d'humidité. Poursuivant sur la présence d'humidité, la réaction doit être faite en conditions inerte et sèche (sous atmosphère d'argon), pour ces mêmes raisons. Une fois la réaction complétée, les substrats devront être conservés sous atmosphère anhydre jusqu'au moment du mélange sous forme de composites; la présence d'humidité pouvant dégrader le substrat final.

Pour ce qui a trait de la caractérisation des substrats, une multitudes de méthodes ont été employées et ont permis la caractérisation de cellulose fonctionnalisée.^{1,2,9,14,17,33,35}. Typiquement, la diffraction X^{1,2,14,17}, l'infrarouge^{1,2,9}, la microscopie électronique à balayage^{33,35}, la spectroscopie d'énergie dispersive (EDS)^{1,2,34} les angles de contact^{1,2} et la spectrométrie photoélectronique X²⁴(XPS) sont employés. Il est important de distinguer ici les méthodes n'impliquant que la surface des méthodes davantage globales. L'infrarouge et la diffraction X sont des méthodes impliquant l'entièreté du substrat, ce qui impliquerait la possibilité qu'une modification purement surfacique ne soit détectée. Pour ce qui est de l'EDS, le faisceau analyse un domaine de l'ordre du micron de profondeur ce qui peut encore impliquer que les fonctions en surface de l'échantillon soient négligeables vis-à-vis du signal total capté. Seule la XPS permet une identification et une quantification purement surfacique des échantillons et doit donc être privilégiée. Pour ce qui est des angles de contacts, les mesures sont classiquement si peu précises qu'il s'agit davantage d'une analyse qualitative, mais pertinente. Bien sûr des analyses qualitatives des substrats en microscopie électronique, notamment s'il y a ou non changement de morphologie peuvent être utiles. Finalement, il est pertinent de comparer les méthodes surfaciques avec une méthode globale; l'absence de résultat de l'analyse globale jumelée à un résultat positif de l'analyse surfacique montrerait une réaction purement surfacique.

3.2 Choix des alcools fonctionnalisants

Pour le choix des alcools fonctionnalisant la surface, il faut tout d'abord tenir compte de la matrice de polymère. Dans le premier cas, la matrice est le LDPE. De manière classique et pour notamment son faible coût, le 1-décanol sera tout d'abord employé. Notez qu'il s'agit d'un

alcool à dix carbones, ce qui est légèrement plus long que le 1-octanol employé dans la méthodologie de Zou et Kauzlarich²¹ discuté précédemment (le 1-octanol était directement comparé au processus de silanization en terme de stabilité). Le 1-décanol agira de point de départ comparatif comme substrat hydrophobe. Par ailleurs, il a été utilisé, comparativement au 1-octanol, 1-nonanol et au 1-heptanol comme adsorbant lors de processus d'hydrolyse de surface avec du NaOH sur le PET.⁴⁴ Les résultats ont été une meilleure adsorption d'eau avec le 1-décanol, comparativement aux autres alcools, ainsi qu'une réaction n'impliquant pas la structure cristalline du PET suggérant une réaction uniquement en surface. Mekap et al.⁴⁵ ont quant à eux employé le 1-décanol comme solvant du polyéthylène en chromatographie liquide. On retrouve donc une efficacité du 1-décanol tant dans des situations de compatibilisation hydrophile-hydrophobe que simplement comme solvant du polyéthylène. Dans une optique de greffe radicalaire, le 10-undecen-1-ol sera aussi employé comme agent fonctionnalisant. Comme les vinyliques qui se sont avérés efficaces avec du peroxyde dicumyle pour fonctionnaliser le LDPE avec la cellulose,^{1,2} le 10-undecen-1-ol possède une double liaison en bout de chaîne. Lu et al.⁴⁶ ont par ailleurs réussi à copolymériser cet alcool avec de l'éthylène pour obtenir un copolymère fonctionnalisé avec groupement alcool dans un contexte d'étude catalytique. Paavola et al.⁴⁷ ont quant à eux copolymérisé cet alcool avec du propylène dans le but d'améliorer la l'adhésion de la peinture ainsi que l'adhésion du plastique sur l'aluminium. Les résultats ont montré une augmentation significative de la force de décollement («peel strength») et du degré d'adhésion de la peinture comparativement à l'homopolymère.

Dans le deuxième cas, le PLA a été choisi comme matrice. Une approche pertinente serait d'imiter des structures déjà prouvées comme étant miscibles avec ce polymère. Plusieurs mélanges avec le PLA ont été faits afin de moduler ses propriétés, à titre d'exemple, des mélanges avec du polyéthylène glycol ont été faits afin d'augmenter la flexibilité du matériaux⁴⁸. Une miscibilité partielle a été démontrée pour les mélanges de poly (acide lactique) avec les polymères suivants : le polyuréthane thermoplastique⁴⁹, le polyvinyle acétate covinyle alcool⁵⁰ (90/10), diverses poly ester diols⁵¹, le poly (R) 3-hydroxy butyric acid (de masse molaire supérieure à 18 000 g/mol)⁵² et le poly caprolactone⁵³. La miscibilité de ces mélanges a par ailleurs été déterminée par le déplacement de la T_g du PLA par DSC. Pour ce qui est de la miscibilité complète, seulement une poignée de polymère sont miscibles avec le PLA: le

poly(vinyl acétate)⁵⁰, le poly (méthyl methacrylate) ⁵⁴, le poly éthylène glycol de faible masse molaire⁵⁵ et le poly (R) 3-hydroxy butyric acid de masse molaire inférieure à 18 000 g/mol⁵². Ici, la miscibilité complète est donnée par la présence d'un seul pic de transition vitreuse en DSC. Dans cette optique, le polyéthylène glycol liquide de faible masse molaire (400 g/mole) pourrait aider la compatibilisation de la cellulose avec le PLA en étant employé comme alcool fonctionnalisant dans la présente méthodologie.

3.3 Montage et procédure expérimentale

La Figure 3.1 ci-dessous est une photo du montage typique employé dans la procédure expérimentale. Le montage, préalablement séché sous vide avec une torche de propane, est composé de trois ballons, A, B et C, relié par deux courts montages de distillation une-pièce, A-B et B-C orientés tous deux de gauche à droite. Le montage est connecté à la rampe à argon par les deux montages à distiller (A-B et B-C).

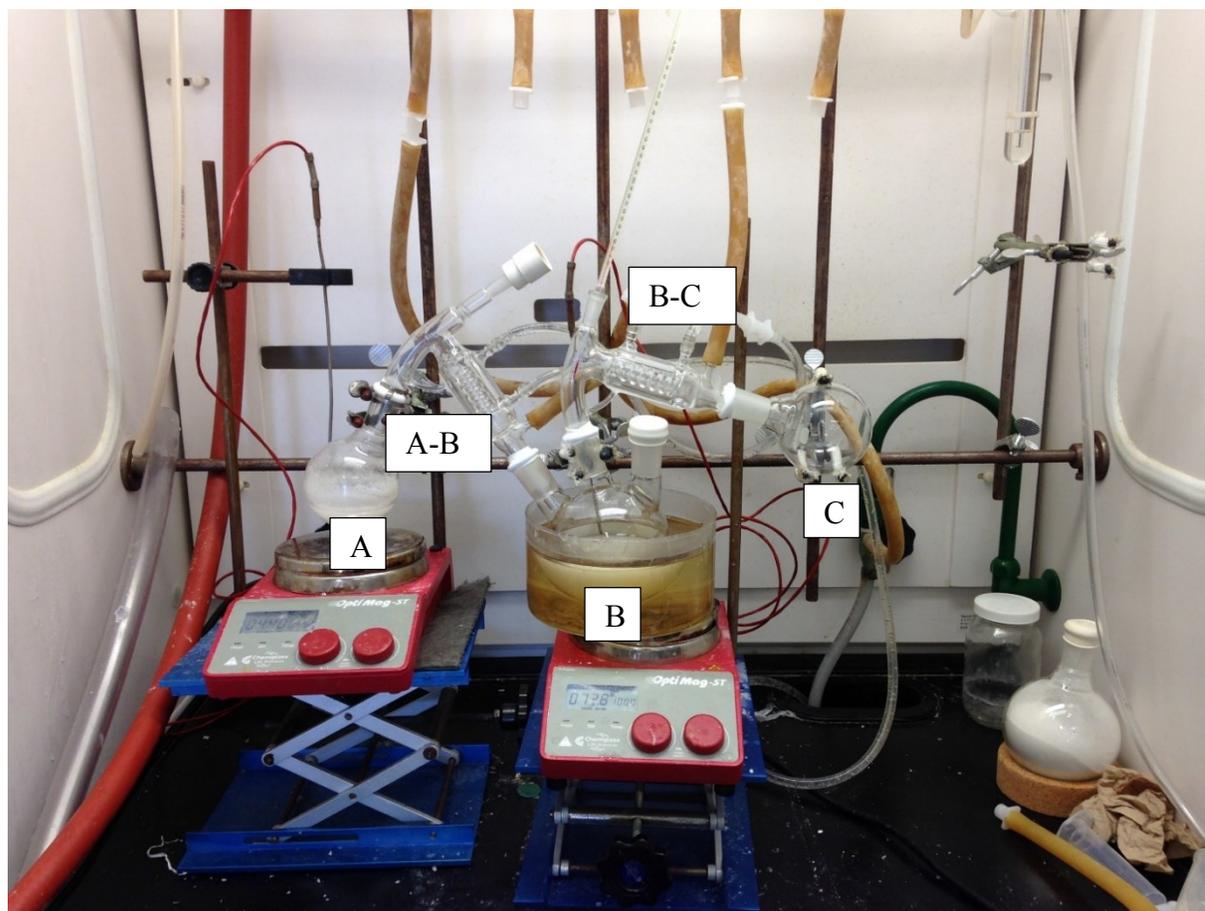


Figure 3.1 : Montage réactionnel du levier synthétique

Le ballon A contient le solvant réactionnel (le 1,2 dichloroéthane) et un puissant desséchant, l'hydrure de calcium. Le solvant est préalablement agité durant une nuit avant d'assurer la réaction de l'hydrure avec les traces d'humidité présente (notez que le 1,2-dichloroéthane est un solvant peu hygroscopique). Le ballon B doit être un tricol, il est le ballon réactionnel et c'est par le col libre que sont introduits le substrat et les réactifs. Dans la méthode

‘‘extra-sèche’’, la cellulose est séchée directement dans le tricol B au moins une nuit en étant chauffée à 70 °C sous vide avant la construction du montage. Pour ce qui est du ballon C, il est le ballon recueillant l’excès de SiCl_4 , il est souvent refroidi par un bain glace-sèche / acétone pour accélérer le temps de distillation.

Le protocole typique débute par le séchage sous vide du montage à l’exception du ballon A, à la torche au propane (le ballon A contenant le solvant, il ne peut pas être exposé à un fort vide). Le substrat (la MCC par exemple) est ajouté dans le ballon B et plusieurs cycles vide-argon sont effectués pour assurer l’atmosphère inerte du montage. Le ballon A est finalement connecté au montage avec un fort débit d’argon (ce qui minimise les contacts avec l’air ambiant) et la distillation du solvant réactionnel (le 1,2-dichloroéthane) est amorcée avec l’ajout d’un bain de cire. Une température voisine de 100 °C est employée pour effectuer la distillation, avec des ajustements de température pour maximiser le débit. L’idée de cette distillation n’est pas de purifier le solvant, mais de simplement le séparer de son desséchant, un thermomètre n’est donc pas nécessaire ici. La distillation est arrêtée lorsque l’agitation aisée de l’entièreté du substrat est observée. À température pièce, sous agitation, un large excès de SiCl_4 est ajouté au ballon B, généralement le même volume en mL que le nombre de grammes de substrat (la consommation du réactif n’a pas été encore optimisée). On chauffe ensuite le ballon B (comme dans la Figure 3.1) à une température d’environ 80°C pour amorcer la distillation. Un bain glace sèche/acétone est ajouté au ballon C pour accélérer la distillation. Le SiCl_4 forme un azéotrope avec le 1,2 dichloroéthane. Il restera donc encore du réactif même après que les vapeurs auront dépassé son point d’ébullition de 58 °C (le thermomètre sur le montage B-C est très important). La distillation dure environ une heure et il est important de respecter un débit d’une ou deux gouttes par secondes. On laisse refroidir ensuite le bain aux environs de 70 °C avant d’ajouter l’alcool fonctionnalisant, lentement. Si la pompe à vide est pourvue d’une trappe avec NaOH_{sat} et d’une trappe à solvant, on peut minimiser le contact de l’acide chlorhydrique formé en augmentant le débit d’argon sur le montage A-B et en appliquant un vide sur B-C. Le débit d’argon de A-B doit en tout temps être supérieur à celui de B-C pour éviter que l’air ne rentre dans le montage ou qu’un vide ne se forme dans le montage; les bulleurs sur la rampe à argon permettent de suivre si le débit fourni est suffisant. On ajoute l’alcool fonctionnalisant jusqu’à ce qu’il n’y ait plus de bullage apparent dans le montage (quantité légèrement inférieure en volume à la quantité de SiCl_4 ajoutée en début de réaction). On laisse agiter à 70 °C durant

15 minutes et on ajoute quelques gouttes d'alcool fonctionnalisant pour vérifier qu'il ne reste plus de liens Si-Cl à faire réagir. Finalement, on purifie le substrat par trituration avec un solvant de l'alcool fonctionnalisant (généralement de l'éthanol anhydre) et on laisse sécher sous vide durant la nuit. Les substrats doivent être conservés sous atmosphère anhydre jusqu'à utilisation.

CHAPITRE 4 Article inséré :« SILICON SYNTHETIC LEVER APPROACH FOR THE SURFACE MODIFICATION OF CELLULOSE AND ITS USE IN POLYETHYLENE COMPOSITES»

4.1 Avant-Propos

L'article composant ce chapitre est constitué des premiers essais du levier synthétique sur de la cellulose microcristalline ainsi que de la fibre de chanvre comme premiers substrats. Il a été soumis à la revue *Cellulose* le 31 mai 2016. L'article a été écrit par l'étudiant à la maîtrise Marc-André Legault, l'auteur de ce mémoire en collaboration avec son directeur de recherche Michel Huneault du Département de génie chimique et biotechnologique de l'Université de Sherbrooke.

L'idée initiale de l'article était de générer une cellulose hydrophobe avec du 1-décanol et du 10-undécénol comme alcool fonctionnalisant ce qui permettait la caractérisation rapide via les angles de contact avec des gouttelettes d'eau. Malgré les recherches de Zou et al²⁰ sur des nanoparticules de silices démontrant que la fonctionnalisation des liens Si-Cl avec du 1-octanol donnait un produit instable vis-à-vis l'hydrolyse, les produits générés par la réaction se sont montrés relativement stables à l'air libre. En effet, seule une dégradation mineure des produits a pu être observée par l'exposition des substrats modifiés à l'humidité ambiante. Comme première application directe du principe, les produits de réactions ont ensuite pu être mélangés en composites de LDPE et comparés à la cellulose de départ. L'application se voyait davantage comme une manière plus approfondie de caractérisation des produits de réactions au travers des composites et surtout des interactions substrat-matrice qu'une fin en soi. Effectivement, cet article correspond à la preuve de concept de levier synthétique et démontre qu'il est raisonnable

de poursuivre dans cette voie avec d'autres alcools fonctionnalisant, ainsi que d'autres surfaces hydroxylées.

4.2 Traduction du résumé de l'article

Titre traduit : Levier synthétique de silice: une approche pour la fonctionnalisation de surface de cellulose ainsi que son emploi dans des composites de polyéthylène

Le présent travail fait état du développement d'une méthode flexible de fonctionnalisation pour cellulose pouvant aussi être appliquée à une large gamme de surfaces hydroxylées. La méthode proposée se compose de deux étapes majeures. La première est l'activation de la surface du substrat par la réaction de ses groupements hydroxyles de surface avec du tétrachlorure de silicium de sorte à générer des liens Si-Cl que nous référerons comme étant un *levier synthétique*. La deuxième étape est la réaction du groupement alcool contenu sur l'agent fonctionnalisant générant la surface désirée par élimination de HCl. La cellulose microcristalline et la fibre de chanvre délignifiée ont été employées comme substrats alors que le 1-décanol et le 10-undécénol ont été utilisés comme alcools fonctionnalisants. La complétion des étapes de fonctionnalisations a été démontrée par spectroscopie à rayons X des photoélectrons (XPS) ainsi qu'indirectement par les changements d'angle de contact avec l'eau du substrat. La pertinence de la modification de surface a, par la suite, été évaluée par le mélange des ceux-ci dans une matrice de polyéthylène de basse densité pour former un composite qui a pu être moulé en éprouvettes de tractions. Les résultats mécaniques ont montré des améliorations significatives du module, de la contrainte maximale et de l'élongation à la rupture pour les composites employant de faibles proportions de cellulose microcristalline. La dispersion dans les composites a été étudiée par microscopie électronique à balayage couplé avec la spectroscopie de dispersion d'énergie (SEM-EDS). Les propriétés rhéologiques à l'état fondu des mélanges ont montré la formation de réseau qui a grandement été amenuisée par la modification de surface, les interactions hydrogènes interparticules étant grandement diminuées.

4.3 Article soumis

SILICON SYNTHETIC LEVER APPROACH FOR THE SURFACE MODIFICATION OF CELLULOSE AND ITS USE IN POLYETHYLENE COMPOSITES

Marc-André Legault, Michel Huneault

Department of chemical and biotechnological engineering

Université de Sherbrooke, Québec, Canada

Date de soumission : 31 mai 2016

ABSTRACT

The current work investigates the development of a flexible functionalizing method for cellulose that could find application in a large array of hydroxyl-covered surface. The proposed method consists of two main steps. The first one is the activation of the substrate's surface by reacting silicon (IV) chloride with surface hydroxyl groups to form freely available Si-Cl bond that we refer to as a synthetic lever. The second step is the reaction with the alcohol moiety of a functionalizing agent through HCl elimination. Microcrystalline cellulose and delignified hemp were used as substrates while 1-decanol and 10-undecenol were used as functionalizing alcohol. The reaction completion was assessed by X-ray photoelectron spectroscopy and indirectly by following the changes in water contact angle on the substrate. The usefulness of the surface modification was evaluated by mixing the cellulosic particulates with Low-density Polyethylene to form a blend that was molded into tensile test bars. The dispersion was monitored by Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS). Tensile measurements showed significant improvement in terms of modulus, tensile strength and elongation break for composites using low amounts of microcrystalline cellulose. Molten-state rheological properties of the blends showed network formation which was prevented by cellulose surface modification as the possibility to form Hydrogen bonding interactions between particulates was greatly reduced.

4.3.1 INTRODUCTION

From a surface point of view, cellulosic substrates (i.e. wood, paper, natural fibers) are hydroxyl covered surfaces and are notoriously hydrophilic because of this highly polar group coverage. Cellulose has drawn attention as a reinforcing filler in composite applications^{1-3,5,6} but its highly hydrophilic surface may lead to compatibility issues with nonpolar synthetic polymers such as polyolefins. To alleviate these issues, cellulose surface-modification is typically carried out either by modifying the cellulose surface itself or by preparing a functionalization agent that can react with the cellulosic surface. The functionalizing agent can be any chemical compound that carries the chemical moiety promoting the reduction of interfacial tension or the improvement of adhesion with the polymer matrix. For example, a fatty acid is a potential functionalizing agent for cellulose/polyolefin blends as it confers a more hydrophobic character to the surface due to the long alkyl chain function. Potential functionalizing agent may not readily react with the cellulose substrate and in this case, an intermediate reagent may be used to activate the functionalizing agent or the cellulose substrate depending on the approach. Examples of functionalized cellulose include acetylated cellulose^{5,6}, methylated cellulose⁷, fatty acid modified cellulose^{6,8}. In these cases, the functionalizing agent is activated with an intermediate reagent in a first step. For example, a fatty acid can be activated with thionyl chloride¹². In the case of methylated cellulose, iodomethane can be used as functionalizing agent and readily reacts with the cellulose⁷. This agent is the activated form of methanol which was treated with an intermediate reagent such as phosphorus triiodide⁴³. After activation, the activated functionalizing agent can then react rapidly in contact with the surface of the cellulose substrate. The main limitation of this approach is that only a limited number of chemical functions can stand those pre-reaction conditions^{8,12}. For example, thionyl chloride will not only react with the desired acid group, but with every single hydroxyl groups present on the molecule. It also leads to many side reactions such as elimination⁴³.

A more recent approach to cellulose modification is to first activate the cellulose surface with an intermediate reagent to form what could be called a synthetic lever and then, in a second step, to have the functionalizing agent react with it. This approach has been investigated with cellulose carbonate by Elsher and al.¹⁸ Although an original and flexible approach, the methodology suffers from many issues. First, the reactions are very long, around 24h. Secondly,

only amino compounds can be used as functionalizing agent limiting the range of chemical products that can be used. Finally, the surface coverage is limited to a maximum of one chemical moiety per available alcohol. All these factors depend directly on the carbonate activated function.

Following the substrate surface activation idea, silicon tetrachloride is a highly oxophilic water sensitive reactant that quickly and irreversibly reacts with water and alcohols to form silanol and silyl ether, respectively. Unsurprisingly, this reactant was used in a vapor phase reactions to coat and functionalize surfaces such as oxidized polymers, ceramics and nanoparticles²⁰⁻³⁰. Silicon nanoparticles *in situ* formed by reduction of SiCl₄ were deeply studied by several authors^{20,21,28,30}. Reactive silicon nanoparticles were synthesized by reacting Zintl compound (KSi) with silicon tetrachloride³⁰. The high reactivity of these nanoparticles was associated to the Si-Cl bonds that were covering the surface after synthesis. One problem noted by the authors was that the nanoparticles agglomerated in contact with moisture. This was caused by the hydrolysis of the Si-Cl bond into Si-OH and subsequent reactions between hydroxyl and chloride-covered surfaces. To avoid agglomeration, the authors reacted the Si-Cl covered surface with dry methanol and generated a more stable hydrophobic surface that enabled further purifications. Baldwin et al²⁸ had the idea of using 1-octanol instead of methanol which granted more stability. Finally, Zou et al.^{20,21} reported two synthesis methods with what they called the silanization process. In their first study, they also used methanol to prevent agglomeration. They then hydrolyzed the methoxy group to prepare a silanol covered surface. This kept the surface sufficiently reactive for further functionalization with a trichloroalkylsilane leading to a stable suspension. In the second study, the alkyl chain of the trichlorosilane was replaced by an ester and an halide which showed versatility of the approach²¹. Zou et al. also found that the key for stability of their suspension did not depend on the individual substitution but mostly on the global surface coverage. Zhao et al.²² applied the silanization process to oxidized PTFE surfaces. This led to self-assembled monolayers. Ferguson et al.²⁴ applied the technique on oxidized polyethylene surfaces and oxidized poly(dimethylsiloxane) also leading to self-assembled monolayers. Silicon tetrachloride was used by Ma et al³¹ to functionalize starch using plasma graft and a diamine to passivate the Si-Cl surface formed and then begin an amine-initiated polymerization directly on the surface³¹.

Composites based on the dispersion of silicon treated cellulose into thermoplastic polymers were reported^{2,1,29,42,9}. Saheb and Jog² reviewed silicon-based compatibilizers based on the silanization approach. For example, to compatibilize cellulose with polyethylene, trichlorovinylsilane was used. The latter reacted with three hydroxyl groups of the cellulose surface using its three Si-Cl bonds. This left a vinyl group at the surface of cellulose ready to react radically with polyethylene. To avoid hydrochloric acid formation, trialkoxysilanes were also used². This led to the same kind of substitution but with methanol or ethanol as by-products instead of gaseous hydrogen chloride, but was shown to be less reactive. The trialkoxysilane's reactivity was so low that the methodology implied a pre-hydrolysis step of the coupling agent, a drying step and heating at 120 °C^{1,37}. One of these coupling agents (3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate) was shown to be better than maleated polyethylene in HDPE composites with wood fibers in terms of mechanical properties.² In other kinds of applications, chloropropyltriethoxysilane was used to cover cellulose with colored silica particles in a spin coating process⁵⁷. For metal ion adsorption of cellulose, Meng et al.³⁶ raised the reacting hydroxyl concentration at the cellulose's surface using TiCl₄ prior to functionalization. The latter was then reacted with N-(6-aminohexyl)-3-aminopropyltriethoxysilane, leading to uniformly functionalized and efficient products. Another aminosilane was applied to compatibilize cellulose with polypropylene and polyethylene and was surprisingly better than hydrophobic alkyl functionalized silane¹. Cage-like entrapment of the polymer between strong interactions of unfunctionalized cellulose with the amine was given by the authors as an explanation of the phenomenon. Polymethylhydrosilane was studied by Ferjani et al. to functionalize cellulose diacetate substituting a Si-H bond instead of a Si-Cl bond³². An interesting point of this work was the XPS characterization of the surface showing without doubt the presence of silicon over cellulose.³² In most studies, the silanization process was highly specific and required a different synthesis route for each use. Partially answering the specificity issue, Cuevas et al. used aminopropyltriethoxysilane to functionalize the surface of silica particles but then added trichloroisocyanuric acid as leverage to bind the particle to cellulose's surface³⁴. This pathway showed potential for the variety of functions that could be added but did not show a great selectivity against hydrolysis itself. Finally, a common protective groups in organic synthesis, trialkylchlorosilane was also used as a hydrophobic surface treatment on cellulose³³.

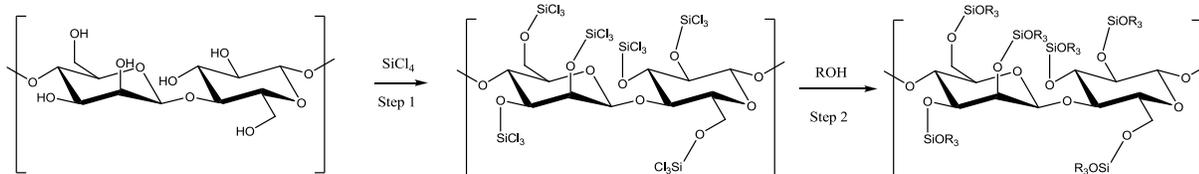


Figure 4.1: Reaction scheme used for cellulose modification

Figure 4.1 shows the two reactive steps envisioned in this study to functionalize the cellulose surface. The first step is the activation of the cellulose substrate surface with silicon tetrachloride. The silicon chloride reacts with the surface hydroxyl groups leading to very reactive $-O-SiCl_3$ moieties that are pendant along the cellulose chain. These moieties can then be reacted with any alcohol, $R-OH$, leading to the elimination of an HCl molecule. The latter reaction is enthalpy-driven since the $Si-O$ bonds are much stronger than the $Si-Cl$ bonds. The reaction releases hydrogen chloride which bubbles out and greatly decreases the pH of the reaction media. The use of silicon tetrachloride as a synthetic lever to graft alcohols has a great potential for solving many of the previously mentioned problems such as the need to react with expensive amines, the low potential of functionalization, the lack of resistance to hydrolysis and the lack of versatility. For example, $SiCl_4$ readily reacts with any hydroxyl group and forms a stronger bond with the latter than with amines¹⁹. Silicon tetrachloride has four reactive sites while carbonates only have two. This brings the possibility of three functionalities per surface hydroxyls while silanization requires three surface hydroxyls to graft one functional chain. It also grants the final product with a steric hindrance potentially protecting it from hydrolysis. Once reacted with a hydroxyl covered surface, it therefore plays its role as a synthetic lever, as the newly functionalized surface will react with any alcohols giving the surface its new desired properties. Many functionalities can be present on the alcoholic molecule as it does not require any modification as in the functionalizing agent activation approach. For example, even optically active complex molecules like cinchonine can react with the synthetic lever, as long as it contains an alcohol moiety.

In the selection of functionalizing agents possessing an alcohol moiety, some directions can be found in the literature. In order to maximise surface hydrolysis of hydrophobic PET fabric, for a more hydrophilic surface, Lee et al⁴⁴ compared surface treatment of a series of 7 to 10 carbon linear alcohols. 1-Decanol was shown to be the most effective to help the surface

penetration of the hydrolytic aqueous solution. These results show the potential for 1-decanol to act as a surface modifier between a hydrophobic and a hydrophilic phase. 1-Decanol was also used by Mekap et al. as a part of the mobile phase in liquid chromatography of polyethylene, showing that It can solubilize polyethylene.⁴⁵ On the other hand, 10-undecenol, because of its terminal double bond, has a greater potential not only to decrease the surface polarity of cellulose but also to react in a free-radical reaction. Also 10-undecenol was successfully copolymerized with ethylene by Lu et al. using vanadium complexes in a catalyst study⁴⁶ Following that idea, Paavola et al. copolymerized 10-undecenol with propylene in order to increase the paintability and the adhesion over aluminum of the final material⁴⁷. The results showed a significant enhancement in peel strength and paintability over original homopolypropylene.⁴⁷

In this study, surface treatment of microcrystalline cellulose and delignified hemp fiber was attempted with a particular focus toward the subsequent fabrication of Cellulose/LDPE composites. The silicon-based synthetic lever approach was investigated using 1-decanol and 10-undecenol as functionalizing alcohols. 1-decanol was selected because of its relatively high hydrophobicity, easy handling and low cost. The 10-undecenol was selected because of its terminal carbon double bond. In past work, Sapiuha et al.⁵⁸ added dicumyl peroxide as a free-radical initiator to promote the formation of bonds between an unmodified cellulose and a Linear Low-density Polyethylene matrix. No direct evidence of covalent bonding was shown by the authors but a significant increase in the yield strength of the composite was reported. It is believed that the terminal double bond could favor the free-radical reaction between the 10-undecenol modifier and the polyethylene matrix. This kind of binding was successfully exploited in silane compatibilizing agents^{1,2}.

Microcrystalline cellulose (MCC) was used as a substrate for three reasons: its purity which avoids reaction interferences with lignin and hemicellulose, its resistance to acids and its easy handling. Also, its purification by trituration can easily be performed. One drawback of MCC particulates, however, is that they have a relatively low L/D ratio. For that reason, delignified hemp fiber was also investigated as these fibers are available with a high aspect ratio. The surface properties and particle size of the cellulosic particulates after treatment was investigated. They were also melt-mixed with LDPE to form a composite. The dispersion state

in the LDPE matrix, the cellulose-LDPE adhesion as well as the tensile mechanical and rheological properties were measured and will be discussed.

4.3.2 EXPERIMENTAL

Materials

A commercially available micro-crystalline cellulose was used (Avicel PH-101 from Sigma-Aldrich). Before use, it was carefully dried at 80 °C under vacuum. Once dry, it was placed in a dry argon atmosphere to maintain the moisture content as low as possible. Delignified hemp fibers were kindly supplied by Fractal Inc. Before use, they were dried in ambient air, rinsed with anhydrous ethanol followed by anhydrous diethyl ether and finally dried at 60° C under vacuum. Silicon tetrachloride (Silicon (IV) chloride, 99,8 %) was supplied by ACROS Organics and used as received . 1-Decanol and 10-Undecen-1-ol were supplied by Sigma-Aldrich and were used as received. Once the alcohol containers were opened, they were stored with 3 Å molecular sieves to prevent water contamination. The LDPE, supplied by ExxonMobil, was grade LD 123.LN with a melt flow index of 2.4 g / 10 min based on ASTM D1238. 1,2 dichloroethane was purchased from Anachemia and was dried with Calcium hydride and distilled before use.

Cellulose surface treatment.

The reactions were carried out in a flame dried three-necked flasks of 500 to 1000 mL of volume depending on the amount of substrate that was prepared. Prior to any addition, the reaction flask was always linked to an empty collecting flask through a short path kit in order to distillate the excess of SiCl₄, hence the contact with air was minimized. Cellulose, in amount ranging from 3g to 30g was added to the reaction media and magnetic stirring was carried out. The assembly was then flushed for about 30 seconds with dry argon using a mild mechanical vacuum. The solvent was then directly distilled over CaH₂ into the reaction flask. A large excess of SiCl₄ was then added (same volume in mL as the mass of cellulose in the flask) and the reaction flask was let to stir at room temperature for 30 minutes. Excess SiCl₄ was distilled until vapor temperature reached 65 °C which took around 60 minutes. To accelerate the process, a CO_{2(s)} acetone bath was used to help condense the distilled SiCl₄ in the collecting flask. The reaction flask was cooled down to 65°C. Then, the functionalizing alcohol (1-decanol or 10-undecenol) was slowly added until no bubbling appeared in the reaction flask. The absence of bubbling was taken as an indication that the HCl elimination step was completed. The added volume of functionalizing

alcohol was normally less than the amount of SiCl_4 . After addition of the alcohol, the slurry was stirred for 30 minutes in a 70 °C oil bath. The modified cellulose was then filtered, triturated 3 times with anhydrous ethanol and then rapidly dried at 60°C under vacuum and with stirring for 8 hours.

A few variations to this procedure were used. In the usual procedure, the cellulose was weighed in ambient air thus exposing it for a few seconds to the ambient air humidity. To see if this had any side-effect, specific experiments were carried out in which the cellulose was weighed in the reaction flask thus removing any direct contact with ambient air. This will be referred to as the “extra-dry” conditions.

In a second variation, dichloroethane was not used as a suspending media for the cellulose and solvent for the silicon chloride. Instead, a larger amount of silicon chloride was used. The amount of SiCl_4 added was the minimum required for a proper stirring. Also, slower speed of stirring (100-200 RPM) was used at the end of the distillation of excess SiCl_4 .

Hydrolysis of Modified Substrate

After observation of decreasing water contact angle over time, a series of substrates were exposed to air and humidity to verify their stability. The procedure was as follows: 0.3g of analyzed material were placed in a closed round-bottom flask. 20 mL of acetone and 3 mL of distilled water were then added to the flask. The content was stirred for three days before being filtered. The solid left in the filter was analyzed by XPS to compare with samples prepared using the regular procedure.

Water Contact Angle Measurement

Using a hydraulic press with a KBr disc mold assembly, cellulose and modified cellulose were compressed into 13 mm discs using a cycle-wise process reaching a force of 4 metric tons in 4 cycles of compression-decompression lasting 30 seconds, increasing by 1 ton each time. Compressed discs were kept in a desiccator at all time until the contact angle measurement was made. Using an APPRO B/W camera on a controlled bench, contact angle videos were taken. Angle measurements were taken only on the first stabilized pictures. All measurements were carried out using FTA32 program and at least five samples were used for each values. Some of the samples were hydrophilic and tended to absorb the droplet. In these cases, the absorption

time was measured. The time required for droplet stabilization was always much smaller than the absorption time.

XPS characterization.

The instrument used was the Kratos Axis with a monochromatic Al K(alpha) as the X-ray source. The power was set at 140 w for overviews (Si concentration) and at 225 w for high definition spectra (Alkyl concentration). Following ISO 15472 procedure, the instrument work function was calibrated to give a binding energy (BE) of 83.96 eV for the Au 4f7/2 line for metallic gold and the spectrometer dispersion was adjusted to give a BE of 932.62 eV for the Cu 2p3/2 line of metallic copper. The area of analysis was 300 x 700 microns. To neutralize the charge on samples, the Kratos magnetic confinement charge compensation system was used on all samples. The samples were not grounded. Spectra have not been charge corrected to the main line of the carbon 1s spectrum (adventitious carbon) as the main line C 1s was not dominant with each sample. Instead the very strong C 1s of C-O bonded line was set to 286.73 according to Beamson and Briggs data for cellulose⁵⁹. The charge neutralization was deemed to be effective by monitoring the C 1s signal for C-O bonded carbon. A pre-analysis scan was taken and compared with five post-analysis scan and a perfect fit of the data was obtained for every samples. A pressure of 1×10^{-9} Torr was maintained for each sample. The C 1s spectra were taken with a minimum of 5 sweeps of 104 seconds each with a scan window of 279-300 eV using a 0.050 eV step and 20 eV pass energy. The O 1s spectra were taken with a minimum of 2 sweeps of 133 seconds each with a scan window of 524-544eV using a 0.050 eV step and 20 eV pass energy. The Si 2p spectra were taken with a minimum of 10 sweeps of 120 seconds each with a scan window of 96-111 eV using a 0.050 eV step and 20 eV pass energy. For high resolution spectrum Ag 3d5/2 line FWHM at 20 eV pass energy was 0.57 eV. CasaXPS version (2.3.16 pre-rel 1,4) was used as curve-fitting software. For carbon analysis, a single peak 70% Gaussian/30% Lorentzian, was used. Finally, Shirlex was used as background curve-fitting.

Composite Preparation and Tensile Testing

A Brabender internal mixer having an internal volume of 60 mL was used to prepare the Cellulose/LDPE blends. It was loaded at 70% (42mL) of its capacity. Mixtures of 17 wt% (20 parts of cellulose per 100 parts of polymer) and 50 wt% of modified cellulose in LDPE were

made. The mixer temperature was set at 160 °C for 17 wt% mixtures and to 150°C for 50 wt% mixtures and the mixing was carried out for 8 minutes. Once the mixing was completed, the blends were removed from the mixer and cooled to room temperature. The material was then granulated and compression molded at 160-165 °C into ASTM type V tensile bars (ASTM D-638) using a heated hydraulic press. The molding procedure was optimized to minimize the presence of air bubbles. The material was first melted without pressure for 5 minutes. The pressure was then gradually raised to 2 metric tons for 1 minute then removed for 1 minute. Finally, the pressure was raised to 4 metric tons and applied for 3 minutes. The samples were cooled by running cold water into the mold while keeping the pressure for another 5 minutes. Mechanical tests were carried out on the molded tensile bars using an Instron 3365 tensile tester equipped with a load cell of 5 kN. The reported data is the average of a minimum of 5 measurements for each material.

Microscopy and Size Distribution

Micrographs of fracture surfaces were taken using a Hitachi S-4700 scanning electron microscope at an acceleration voltage of 10kV. Micrographs in EDS-mode were taken using an Oxford X-MAX with a silicon drift detector size of 50 mm² operated at an acceleration voltage of 20 kV. When examining surfaces prepared by cryomicrotoming, a Hitachi S-3000N scanning electron microscope operated at an acceleration voltage of 5 kV was used. Optical microscopy of the cellulosic particles was made using a Leica DMRX optical microscope in transmission mode and using a HCPL FLUOTAR 5x/0,15 M25 lens. Laser granulometry was also performed on the fibers using a Malvern Hydro 2000S apparatus. It was calibrated with two sets of PMMA beads. The first set had a diameter between 38 and 45 microns and the second had a diameter between 90 and 106 microns. The hydrophobic samples were dispersed in water using IGEPAL co-630 non-ionic surfactant directly bought from Aldrich.

Melt-Rheology

Melt-rheology of the cellulose/LDPE blends at 180°C was investigated in dynamic mode using a rotational rheometer (Anton-Paar MCR 502) in plate-plate geometry. Frequency sweeps were carried out to determine the complex viscosity over a frequency ranging from 0.01 to 100 rad/s. Care was taken to keep the samples dry under an inert atmosphere prior to testing and to keep

them under a nitrogen atmosphere during testing to minimize oxidation and to maintain a dry environment.

4.3.3 RESULTS AND DISCUSSION

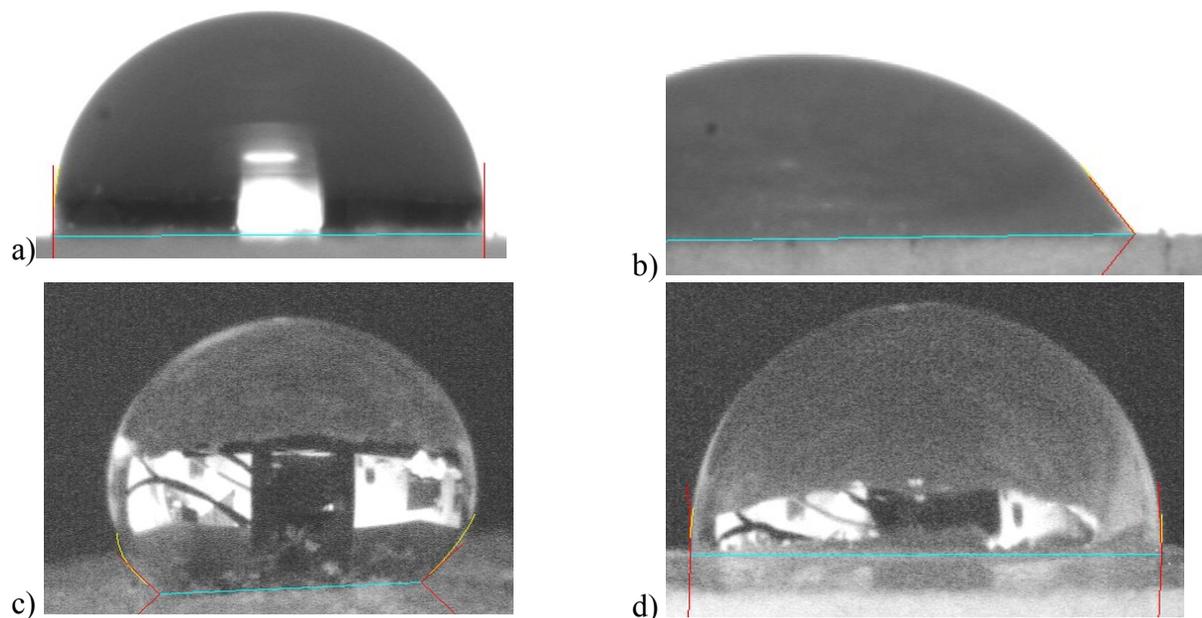


Figure 4.2: Water droplets on a) LDPE, b) non-modified MCC, c) 1-Decanol modified MCC and, d) 10-Undecenol modified MCC.

Surface analysis

Surface characterization was performed by measuring the contact angle with water and by X-ray photoelectron Spectroscopy (XPS). Figure 4.2 presents water droplets deposited on polyethylene, on a pressed unmodified cellulose substrate and on two cellulose substrates modified with 1-Decanol and with 10-Undecenol. Large contact angle differences were observed with cellulose being the most wetted surface and the 1-Decanol modified cellulose exhibiting the highest contact angles, indicative of water repellency. The numerical contact angle values are reported in Table 4.1.

Table 4.1: Surface analysis results for MCC and surface modified MCC

Material	Modifier	Alcohol grafting conditions	Contact angle (°)	Absorption time (s)	[Si] at%	[Alkyl] at%*
LDPE	---	No grafting	92 ± 2	none	--	--
MCC	---	No grafting	43 ± 10	9 ± 5	not detected	6.1
MCC "blank"	1-Decanol	without SiCl ₄ pre-treatment	41 ± 10	9 ± 5	not detected	2.2
Modified MCC	1-Decanol	Normal	140 ± 9	none	16.3 ± 0.6	31.8
	1-Decanol	Drying in flask	119 ± 6	none	1.83 ± 0.04	15.7
	1-Decanol	No solvent added	127 ± 4	none	--	--
	10-Undecenol	Normal	93 ± 5	none	1.96 ± 0.19	11.7
	10-Undecenol	Drying in flask	100 ± 18	none	0.98 ± 0.15	11.8
Modified MCC after 2 months	1-Decanol	Normal	123 ± 5	none	---	---
	1-Decanol	No solvent added	104 ± 6	none	---	---
	10-Undecenol	Normal	85 ± 5	none	---	---
Modified MCC after hydrolysis	1-Decanol	Normal	--	--	14.77 ± 0.46	15.4

*Uncertainty for all alkyl concentration is ± 1.1 %

LDPE exhibited a contact angle of 92 degrees. MCC quickly absorbed the water, but it was possible to determine a contact angle prior to absorption of 43°. The MCC surface-treated with 1-decanol and 10-Undecenol (with SiCl₄ pretreatment) exhibited water repellency with contact angle above 90° and did not readily absorb water like the non-treated samples. The highest contact angle, 140°, was obtained with samples grafted with 1-decanol in the standard conditions, which is very close to the so-called super-hydrophobic behavior frontier of 150 degrees. The position restraint of the silicon anchor might be responsible for this behavior, as it forces a strict alignment of each C-10 chains, potentially canceling every dipole (as it is the case in PTFE). Further investigations must be made to confirm this hypothesis.

Table 4.1 also presents the XPS data for Silicon and Alkyl carbon surface concentration for the reference materials and for the MCC grafted with 1-Decanol or 10-Undecenol. The Si atomic % stands for the silicon concentration relative to the other atoms contained by the sample. The alkyl carbon % is a result obtained by an independent high resolution analysis. This alkyl

carbon stands for the C-C and C-H bonded carbon 1s orbital and is compared to the other types of carbon, oxygen, silicon and any residual atom's detected orbital in order to have a result in percentages. In the "standard" grafting conditions, the substrates were weighed outside the reaction flask prior to carrying out the reactions and the reactions were carried out in 1,2-dichloroethane (DCE). Modifications to this protocol are indicated in the Table 4.1. The reference MCC had no detectable silicon and showed an alkyl carbon surface concentration of 6.1%. The non-negligible amount of alkyl carbon is quite surprising, as it is not present in cellulose's molecular composition. Beamson and Brigg's analysis of cellulose also showed the presence of the latter ⁵⁹, and attributed it to adventitious carbon. The adventitious carbon is mainly dust or any source of carbon from air exposure (the source of it is not well understood). It is always present and the amount increases with a longer exposure with air. For comparison purposes, a MCC that was not subjected to the Silicon tetrachloride pretreatment was placed in the standard reaction conditions in presence of 1-decanol to see if any grafting would occur. The contact angle and absorption times were very similar to that of pure MCC. No Si atoms on the surface were detected as expected but the alkyl carbon concentration dropped to 2.2 %. This drop of alkyl carbon percentage is a sign that the purification process was effective, as alkyl carbon would have increased if the added 1-decanol had adsorbed to the cellulose surface and resisted to the purification step. Also, the adventitious carbon, previously discussed, is not chemically bonded. Therefore, a purification process such as trituration can significantly reduce its concentration. For the surface 1-decanol treated samples, the silicon atomic concentration and alkyl concentration were the highest with 16.3% and 31.8% respectively. According to the literature on the silanization process^{20,21,28,30}, the Si-Cl surface can be easily hydrolyzed leading to a silanol (Si-OH) covered surface. Zou et al.²⁰ used this reaction in order to obtain a more even surface that was later better functionalized with their trialkylchlorosilane. The moisture content of the cellulose reacts with the first equivalents of SiCl₄ to form uniform silica layers all over the surface, which displays more OH function than the initial substrate. This results in a higher reactivity at the surface than expected, hence the high contact angle and the XPS data that reflects the stacking of silica layers. This stacking translates into an increase in the amount of silicon present at the surface and into the increase of alkyl carbon percentage. To directly confirm this idea, extra care was taken with regards to residual humidity by drying the substrate and reacting alcohols directly in the reaction flask prior to the reaction. In these extra-dry

conditions, the grafted Silicon atom concentration dropped from 16 to 1.8% showing how the SiCl_4 is sensitive to the presence of humidity. Also, this reduction in Si in turn led to a reduction in alkyl carbon content, hence directly confirming the hypothesis. Overall the sample remained highly hydrophobic with a contact angle still at 119° , confirming that the surface is correctly responding, even without added moisture.

In order to see if the alcohol grafting could be carried out without the DCE solvent, an additional experiment was made where the alcohol grafting was carried out directly in silicon tetrachloride. The resulting sample also exhibited a high contact angle of 127° indicating that the reaction could be carried directly in the reactant without any added solvent. On a larger scale, having the possibility of doing the reaction without solvent would greatly simplify the process. Less volume would be required for the reaction, and no solvent recuperation procedure would be needed.

The reaction with 10-undecenol in the standard conditions led to a much lower contact angle, 93 degrees, indicating a less hydrophobic behavior. In parallel, the silicon and alkyl surface concentrations were smaller at 1.96 and 11.7% respectively. With the substrate directly dried in the reaction flask as a drying condition, the contact angle increased slightly to 100° . The silicon atomic fraction remained nearly unchanged at 1.83% and the alkyl carbon concentration increased to 15.7%. This seems in contradiction with what was observed with 1-decanol but could be explained by ambient moisture variation and shows that humidity control could be a very important aspect in the scale-up of this process. It is also thought that the molecular sieves (as mentioned in the experimental section) added after opening of the alcohol's flask could have improved the alcohol's functionalizing ability, any residual moisture in place of the functionalizing agent.

According to Xie et al., the Si-O-C bonds formed during the reaction should not be stable towards moisture, because of hydrolysis¹. In the current study, the modified MCC showed high water repellency even after days of ambient moisture exposure. The stability was therefore examined over a longer term. Surprisingly, after two months of exposure to ambient moisture, only a small decrease of contact angle was observed respectively for the 1-decanol reaction with added solvent and without added solvent. For the 10-undecenol, no hydrolysis effect was observed. In fact, as each hydrophobic function gets replaced by a highly hydrophilic silanol during hydrolysis, the degradation rate can be considered very slow. In order to confirm that the

substrate was really unstable towards hydrolysis and not to other phenomena, the most hydrophobic substrate (1-decanol with solvent in normal conditions) was exposed to mild hydrolytic conditions, in a water-acetone mixture, for three days. The result is a decrease by half of the amount of alkyl carbon with a negligible loss of silicon surface concentration, hence confirming a certain instability towards hydrolysis. For that reason, every products were kept under dry argon and were then found to be stable through time

Table 4.2: Surface analysis results for Hemp and surface modified Hemp

Substrate	Modifier	Alcohol grafting conditions	Contact angle (°)	Absorption time (s)	[Si] at%	[Alkyl] at%*
Hemp	---	No grafting	55 ± 6	15 ± 6	0.32 ± 0.02	47
Modified Hemp	1-Decanol	Normal	82 ± 9	none	10.79 ± 0.12	34.9
	10-Undecenol	Normal	102 ± 9	none	15.24 ± 0.15	24.5
	1-Decanol	Drying in flask	77 ± 9	168 ± 10	2.52 ± 0.12	23.1

Table 4.2 presents the contact angle and XPS data but on hemp fiber. The hemp fiber without modifications showed an angle of 55 degrees and absorbed the water droplet in 15 seconds. The XPS analysis showed the presence of silicon at 0.32 % which could be associated with earth residue. Lignin residues and residual waxes are also clearly visible through the C-C C-H bonded carbon percentage that has a value of 47 %, which is the highest concentration in the current study. In the normal reaction conditions with 1-decanol and 10-undecenol, contact angles of respectively 82 and 102 ° were found. The atomic concentration of silicon were respectively 10.79 and 15.24. Also, the alkyl carbon percentage were respectively 34.9 and 24.5 %. The extra dry conditions with 1-decanol gave a product that absorbed the water droplet in 168 seconds with a contact angle of 77 degrees. The silicon atomic percentage was 2.52 % while the amount of alkyl carbon was shown to be 23.1 %. Hydrolysis and extraction by trituration of residual olefins during the reaction process explain the drop in alkyl carbon concentration. As the extra-dry conditions implied less hydrolysis on the substrate, less residues were extracted out during purification, hence the higher alkyl carbon percentage. As the silicon atomic surface concentration and the water contact angle drastically increased compared to the starting material, it could be deduced that alkyl residual carbon was mostly substituted by the alcohol's alkyl carbon at the surface. Also, this time, the 10-Undecenol modification lead to a higher

contact angle than the 1-Decanol modification, which is the opposite behaviour of what happened with the MCC. This could be explained by the relative moisture changes of the ‘‘weighed outside the flask’’ conditions, but also by the better interactions of the double bond of the 10-Undecenol with the lignin residues (that is mainly aromatic) compared with the aliphatic 1-Decanol.

It is noteworthy that InfraRed spectroscopy and Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy were carried out on the surface treated substrate but failed to provide quantitative information because of the very small overall amount of silicon. This strong contrast between surface and bulk analysis points to the fact that the silicone grafting is occurring only on the surface, as intended, and not in the bulk of the cellulose particulates.

Size Analysis

In order to monitor changes in MCC and hemp fiber particulate size, laser granulometry and optical microscopy were performed. Size distributions obtained by Laser granulometry are displayed in Figure 4.3.

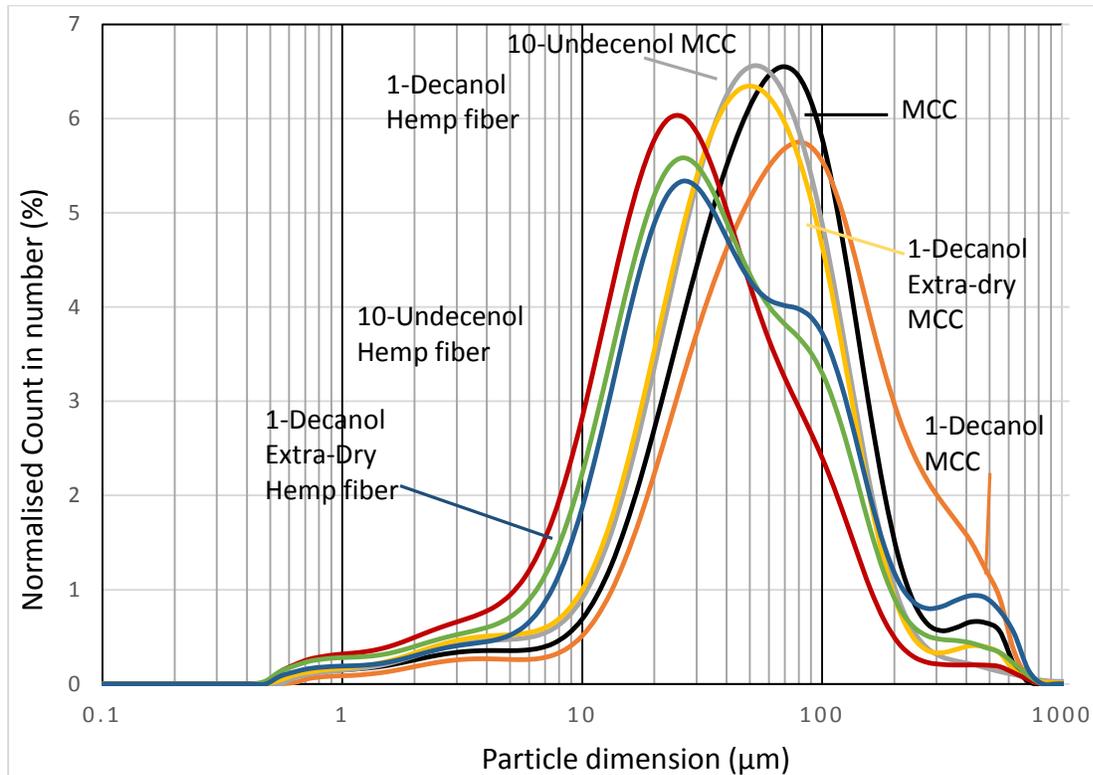
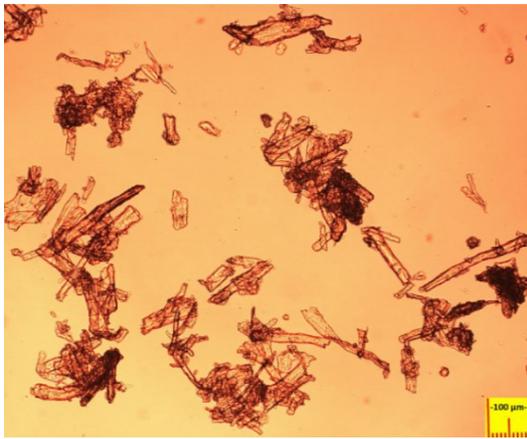


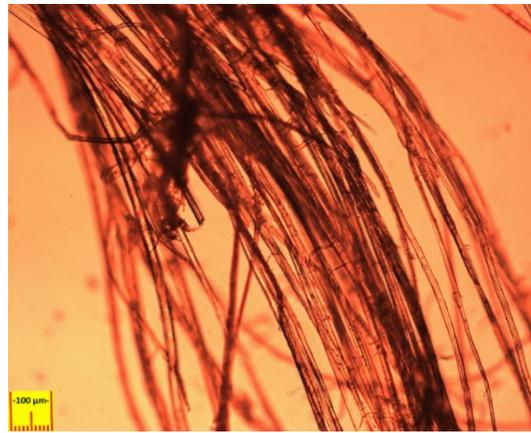
Figure 4.3: Size distribution of MCC and hemp fiber measured by Laser granulometry

It should be mentioned that the Laser granulometry is a technique based on the light diffraction of particles that are assumed spherical. This is by no means the case here and thus the reported dimensions are to be taken as comparative rather than absolute values. Another detail worth mentioning is that the initial hemp fiber is not included in the Figure 4.3 since, for all practical purposes, it is nearly continuous fibers. Based on the laser granulometry results, the modified hemp fibers were smaller than the MCC particulates. It is also noteworthy that the treatment reduced the MCC particle size only very slightly. To confirm these results and to assess the Length to Diameter ratio (L/D) of the particulates, optical microscopy was performed in transmission mode. The L/D ratio is important because the length of the cellulosic fiber has a

direct influence on the mechanical reinforcement of a composite. Typically, longer length to diameter ratio lead to increased tensile modulus and strength since under a certain critical length, the load that can be transferred to the reinforcing fiber increases with its length². This relationship has been described with the Halpin-Tsai's equation⁴¹.



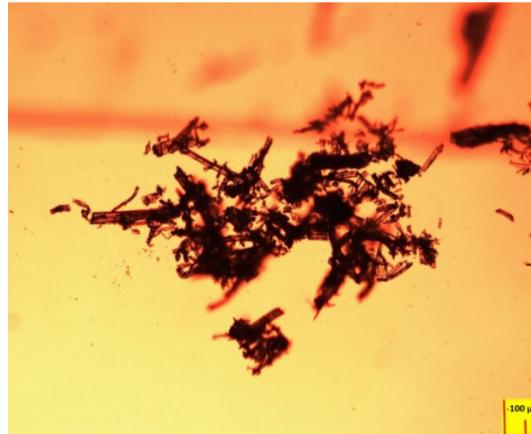
a) Unmodified MCC



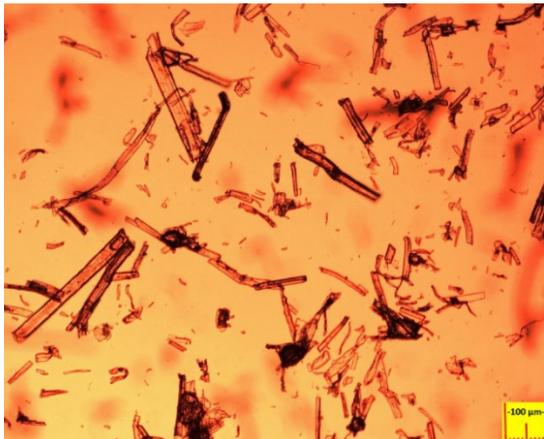
b) Unmodified Hemp fiber



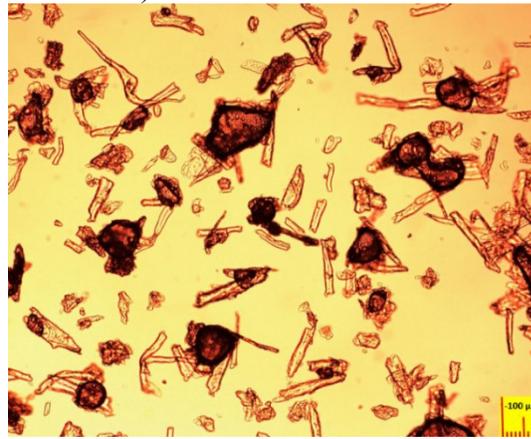
c) 1-Decanol MCC (normal conditions)



d) 1-Decanol Hemp fiber (normal conditions)



e) 1-Decanol MCC (extra-dry conditions)



f) 1-Decanol hemp fiber (extra-dry conditions)

Figure 4.4 : Optical micrographs of MCC and hemp fiber substrates: a) Unmodified MCC, b) Unmodified Hemp fiber, c) 1-Decanol MCC prepared in normal conditions, D) 1-Decanol Hemp prepared in normal conditions, e) 1-Decanol MCC prepared in extra-dry conditions f) Decanol hemp prepared in extra-dry conditions

Figure 4.4 presents the optical micrographs and compares the unmodified MCC and Hemp fibers to those modified with Decanol and to Decanol prepared in extra-dry conditions. The MCC has a diameter in the 20-40 micron range and a length ranging from 100 to 300 microns. Very little difference was found between the unmodified MCC and 1-decanol modified ones except that the tendency to agglomerate was not observed for the MCC modified in the extra-dry conditions. The MCC has already been prepared in acid conditions where the amorphous cellulose and lignin were removed and it has been reported to be relatively stable in an acidic environment⁶⁰. The current results are thus in agreement with this expected stability. By contrast, the hemp fibers still contain amorphous cellulose that can be affected by the surface modification environment. The original hemp fibers were finer than the MCC with a diameter ranging from 10 to 30 microns but they were very long, in the order of several centimeters. The surface treatment broke the initial fibers into 50-200 microns long segments, but a large number of finer particles agglomerated with the fibers. For the fibers surface-treated in extra-dry conditions, the particles were individually dispersed exhibiting a larger average length and a diameter around 20 microns. Any residual moisture present during the surface treatment reacts with the excess SiCl_4 forming hydrochloric acid. Thus, the better results obtained with the extra-dry conditions may be explained by a less acidic reaction media.

Dispersion Analysis

The dispersion and adhesion between the substrate and the matrix was investigated through scanning electron microscopy (SEM) analysis of fractured and microtomed surfaces.

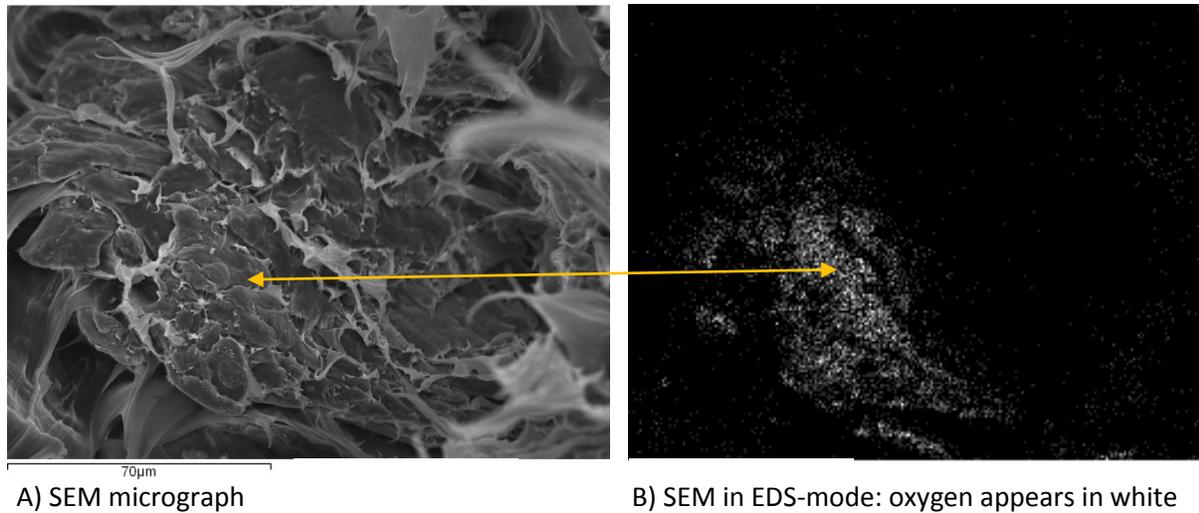


Figure 4.5: SEM micrograph in regular and EDS mode enabling identification of cellulose particles. Taken from a fracture surface in 17 wt% 1-Decanol surface treated MCC composite.

Figure 4.5 shows the fracture surface after breakage in elongation of the 17 wt% Decanol treated-MCC composite. The image is also shown with the oxygen mapping provided by EDS analysis which was used to differentiate the MCC from the LDPE matrix. The figure displays a partially uncovered fiber. LDPE does not have any oxygen present in its structure, and thus the detected oxygen confirms the position of the cellulose particle. The cellulose particles had a significant coverage by stretched out polymer which is a clear sign of adhesion.

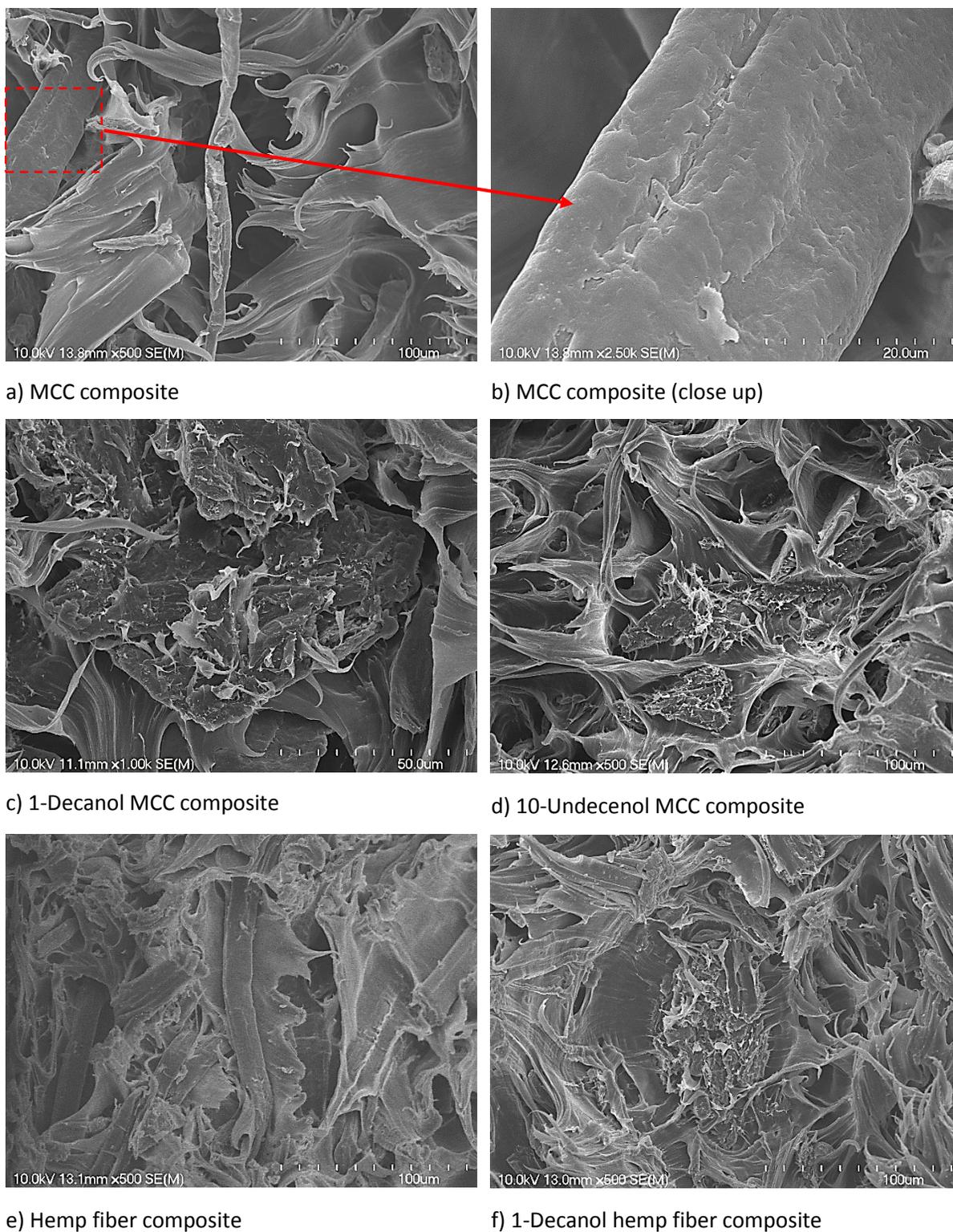


Figure 4.6: SEM micrographs on fracture surface of 17 wt% composites: a) and b) non-modified MCC, c) 1-Decanol modified MCC, d) 10-undecenol modified MCC, e) Hemp fiber and, f) 1-decanol hemp fiber.

Figure 4.6 presents a SEM micrographs of fracture surfaces for selected 17 wt% composites with MCC, MCC modified with 1-Decanol, MCC modified with SL-10-undecenol, hemp fiber and hemp fiber modified with 1-Decanol. Pictures a) and b) for untreated MCC) can be compared with Picture c) and d) for MCC modified respectively with 1-decanol and with 10-undecenol to outline the effect of the modification on the MCC wetting. Similarly, hemp fiber can be compared to hemp fiber modified with SL-1-Decanol with Pictures e) and f). Dendritic-like polymer filaments were observed on the surface of modified MCC and modified hemp fiber. On the other hand, the unmodified substrates were not wetted by the polymer. The unmodified hemp fiber composite had visibly much longer fibers compared to the other composites.

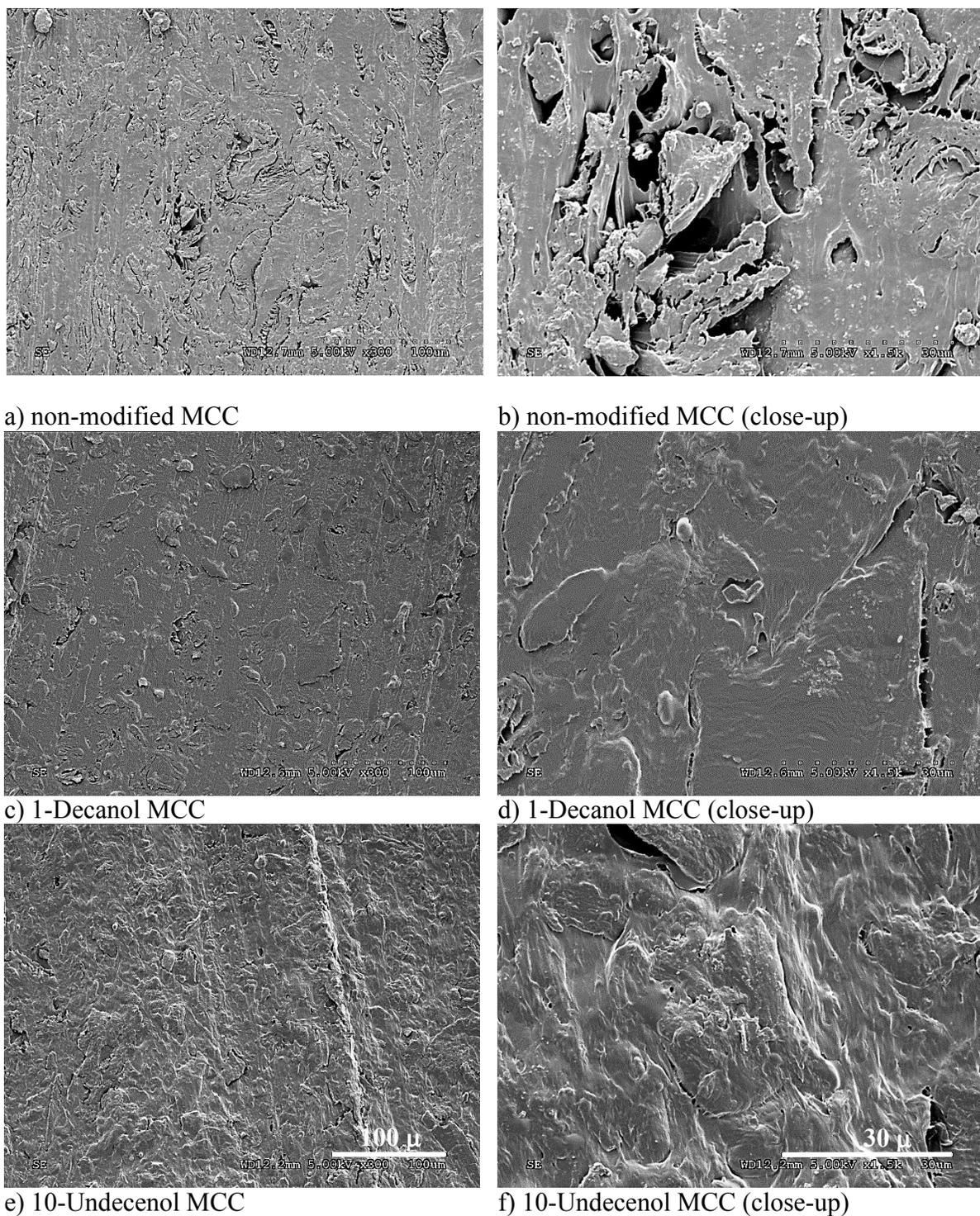


Figure 4.7: SEM micrographs of microtomed 50 wt% composite surfaces with MCC: a-b) untreated, c-d) treated with 1-Decanol and e-f) treated with 10-Undecenol

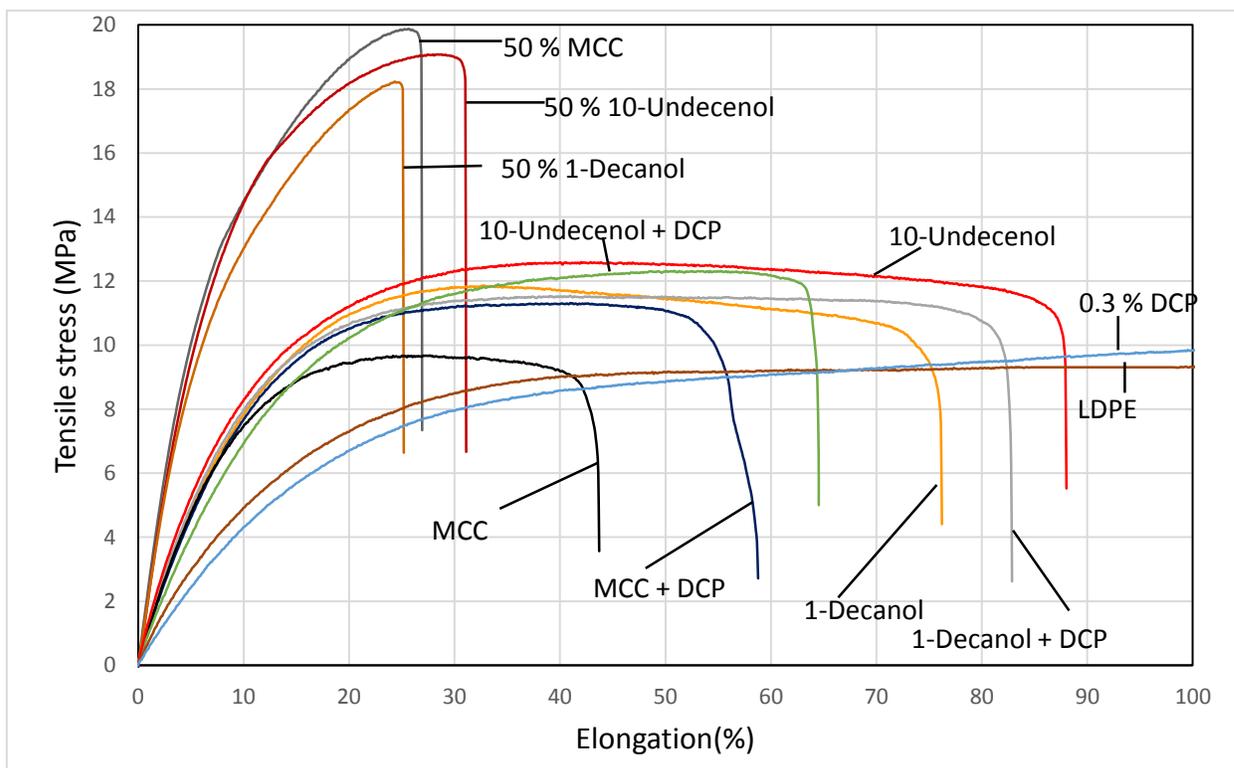
To assess the spatial distribution and potential agglomeration of the particulates, the 50 wt% composites were microtomed in liquid nitrogen and observed by SEM. Figure 4.7 compares the micrographs obtained for the composites with neat MCC to those with the 1-

Decanol and 10-Undecenol treated MCC. The left column presents low magnification micrograph while the right column shows higher magnification ones focusing on defects around MCC particles. In the untreated MCC composites, the MCC particulates can be easily distinguished on the micrograph as the particulates had been detached from the PE matrix by the microtoming process. By contrast, in the treated MCC composites, the surface seems smoother and the particulates did not detach as readily. When looking specifically at the defect details at higher magnification, holes and cracks in the untreated MCC composites were deeper, the MCC particulates detached almost entirely and they did not seem to be wetted by the matrix. The treated MCC by contrast generally remained in close contact with the PE matrix or exhibited PE fibrils between the MCC and matrix when contact is lost. These observations indicate that the surface treatment can improve the blend homogeneity and MCC-PE interfacial adhesion.

Tensile Properties of Composites

Figure 4.8 presents the tensile stress-strain curves for the 17 and 50 wt% MCC composites. The tensile modulus, tensile strength and elongation at break obtained from these curves are summarized in Table 4.3.

a)



b)

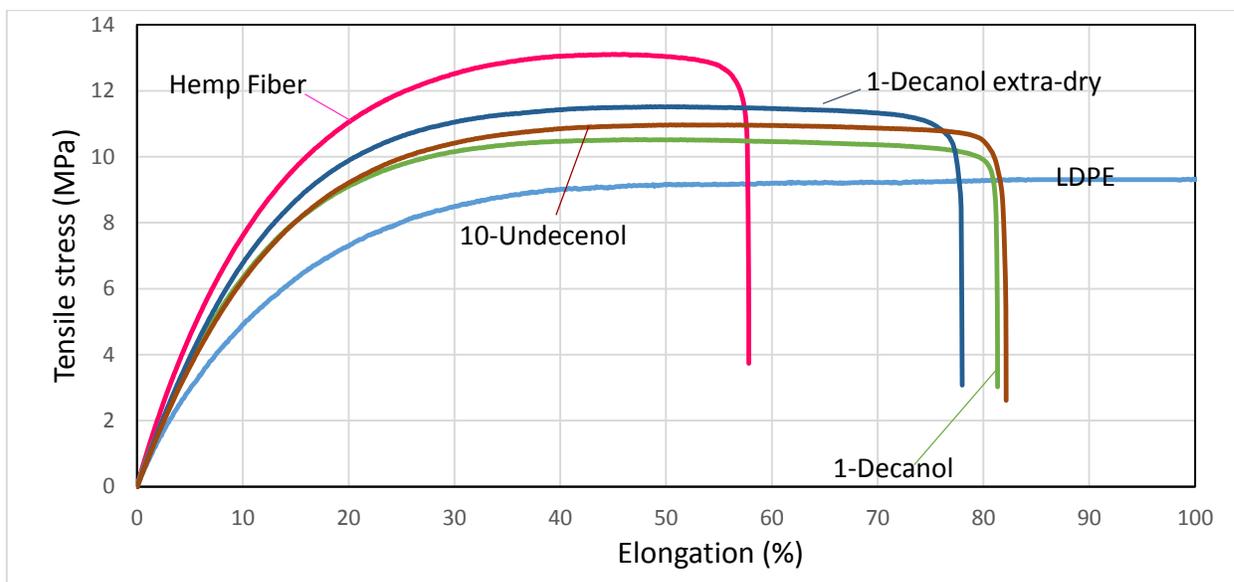


Figure 4.8: Tensile stress-strain curves for: a) 17 and 50 wt% MCC/LDPE composites, b) 17 wt% hemp fiber/LDPE composites

Table 4.3: Tensile properties of MCC/LDPE composites

	Additives/Surface treatment	Young modulus, MPa	Tensile strength, MPa	Elongation at break, %
LDPE	None	280 ± 20	9.3 ± 0.7	330 ± 150
	+ 0.3 % DCP	300 ± 40	9.8 ± 0.9	190 ± 16
MCC composites at 17 wt% concentration	No surface treatment	570 ± 50	9.8 ± 0.6	54 ± 11
	0.3 % DCP	530 ± 50	11.0 ± 0.6	63 ± 21
	1-Decanol	640 ± 50	11.4 ± 0.8	69 ± 20
	1-Decanol + 0.3 % DCP	520 ± 20	11.2 ± 0.5	72 ± 16
	10-Undecenol	660 ± 10	12.8 ± 0.2	74 ± 13
	10-Undecenol + 0.3 % DCP	550 ± 40	12.5 ± 0.7	62 ± 8
MCC composites at 50 wt% concentration	No surface treatment	1050 ± 90	20.2 ± 0.8	26.3 ± 2.2
	1-Decanol	920 ± 80	17.8 ± 0.9	23.5 ± 1.5
	10-Undecenol	870 ± 80	18.8 ± 0.6	28.6 ± 3.2
Hemp composites at 17 wt% concentration	No surface treatment	780 ± 80	12.81 ± 0.58	52 ± 9
	1-Decanol	570 ± 90	10.64 ± 0.26	82 ± 12
	10-Undecenol	610 ± 70	10.88 ± 0.18	76 ± 14
	1-Decanol (extra-dry)	590 ± 70	11.49 ± 0.19	77 ± 4

The LDPE had a low initial slope (i.e. Modulus) and a low tensile strength but a very high elongation. The addition of 17 wt% and then of 50 wt% of MCC resulted in families of stress-strain curves showing greater tensile resistance but lower elongation. For the composites with 17 wt% of untreated MCC, the modulus was nearly doubled compared to the neat LDPE while the strength was unchanged and the elongation at break was reduced 7-fold from 350 to 50%. Both surface treatment improved significantly the modulus, tensile strength and elongation at break with a slight advantage for the 10-Undecenol. Relative to the untreated MCC, the improvement in modulus, strength and elongation were in the order of 15, 30 and 37% respectively. The improved modulus was probably related to lowering of agglomeration that led to a greater effective L/D ratio of the particulate phase. The tensile strength improvement in composites is generally associated with improved adhesion leading to better stress-transfer and is thus in line with the enhanced adhesion observations made on the fracture surfaces. The increase in elongation can be associated to a more homogeneous mixture again related to better wetting and a more homogeneous blend.

As a side-experiment, dicumyl peroxide (DCP) was added at a 0.3 % level to see if a free-radical initiator could randomly induce some covalent bonding between the aliphatic

modifiers and the LDPE matrix and thus further improve the adhesion and resulting properties. The 10-undecenol would be particularly well suited for this reaction since it boasts a carbon double-bond at the end of the grafted chain. When used in LDPE alone, the addition of DCP decreased slightly the modulus, improved slightly the strength. In the non-treated and surface-treated MCC composites, the use of DCP did not result in any systematic nor significant improvement in properties. It was thus concluded that if the peroxide initiator played a role mainly on the LDPE matrix itself but did not help bond the aliphatic modifiers to the LDPE matrix. One potential reason for this may be that the grafted chains are statistically highly disadvantaged since they are relatively short and that their overall concentration in the blend is very low. Higher levels of peroxide led to an important increase in matrix viscosity, and thus this avenue was not pursued with the other composite series.

Addition of 50wt% of MCC in low-density polyethylene led to a modulus of 1 GPa which is almost a 4-fold increase compared to the non-reinforced LDPE matrix. The tensile strength was doubled relative to LDPE and increased up to a value of 20 MPa. Surprisingly in this case, the surface treatment did not improve the modulus and strength. One potential interpretation is that at high MCC loading, part of the mechanical response may come from the MCC structure formation itself. At high loading, particulates will tend to form networks if attractive forces between the particulate's surfaces are present. Such a structure in the current situation will form more readily for the untreated MCC since H-bonding can occur between MCC particulates. The functionalization replaces hydroxyl moieties at the cellulose surface preventing H-bonding and reducing particle-particle interaction (as intended). It seems that the added benefit coming from matrix-particulate enhanced interaction does not compensate for the loss of networking effect at high concentration. This balance could possibly be changed if longer molecular weight aliphatic modifiers were used to better entangle with the PE chains.

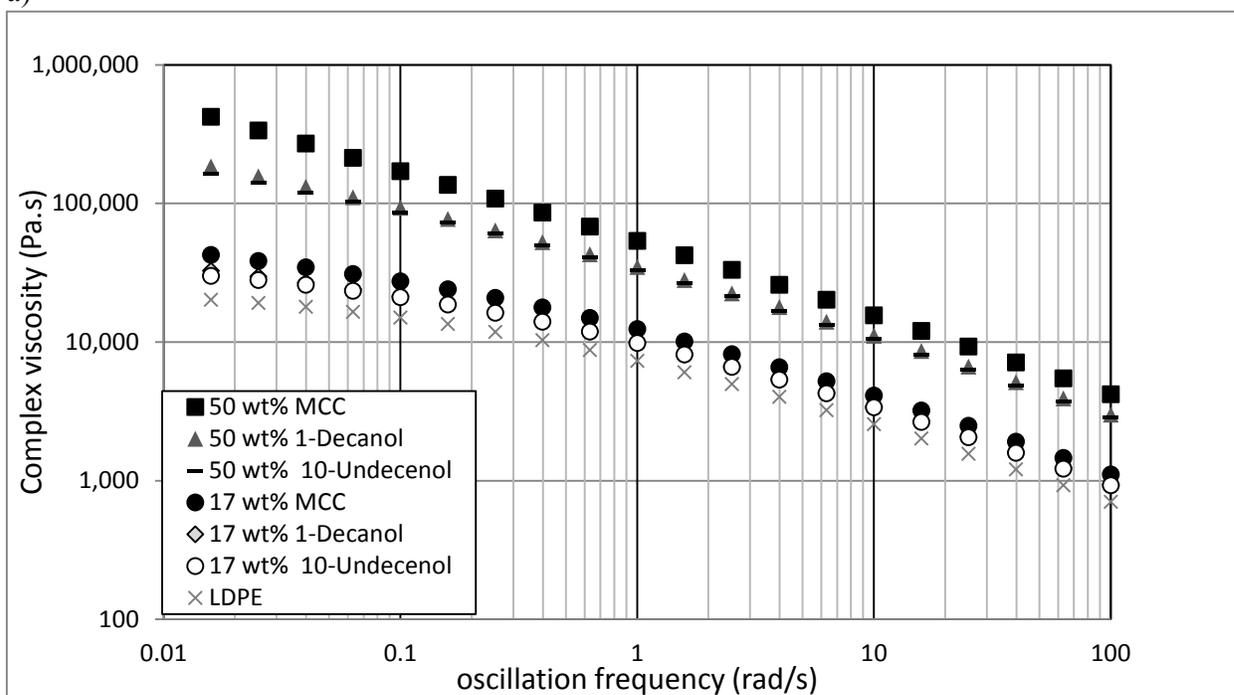
Contrarily to microcrystalline cellulose, hemp fibers initially had a large L/D ratio that was expected to have a stronger reinforcing effect in composites. At the 17 wt% level, the unmodified hemp fiber composite had a Young modulus and tensile strength of 780 MPa and 12.8 MPa respectively which is higher than the values found with the surface treated MCC. Surprisingly, the surface treatment of hemp, even though it had increased the contact angle of water droplets and showed improved adhesion in SEM micrographs, did not lead to an improvement of the tensile properties. In all cases, the modulus and tensile strength were

decreased. The level of dryness in the surface treatment had a slight impact since the extra-dry procedure led to a 10% improvement in tensile strength compared to the regular treatment. The reduction in modulus and strength may find its root in the large reduction in the fiber aspect ratio during the surface treatment. The initial hemp fibers are several centimeters long and even though fiber breakage is expected during compounding, the final fiber length is probably still in the range of several millimeters for the unmodified hemp. By contrast, the surface treatment led to breakage of the fibers into segments that were of at most 200 microns long. This may have overwhelmed the effect of the improved wetting and matrix-fiber adhesion. The only indication that the surface treatment is active can be seen in the improved elongation at break, which is typically highly dependent on the blend homogeneity.

Rheology

A rheological study of the MCC polyethylene blends was performed in oscillatory shear in order to probe the effect of the surface modification on the blends' flow properties and to examine if a cellulose network may have formed at high concentration. Figure 4.9 displays the complex viscosity and elastic modulus as a function of the oscillation frequency.

a)



b)

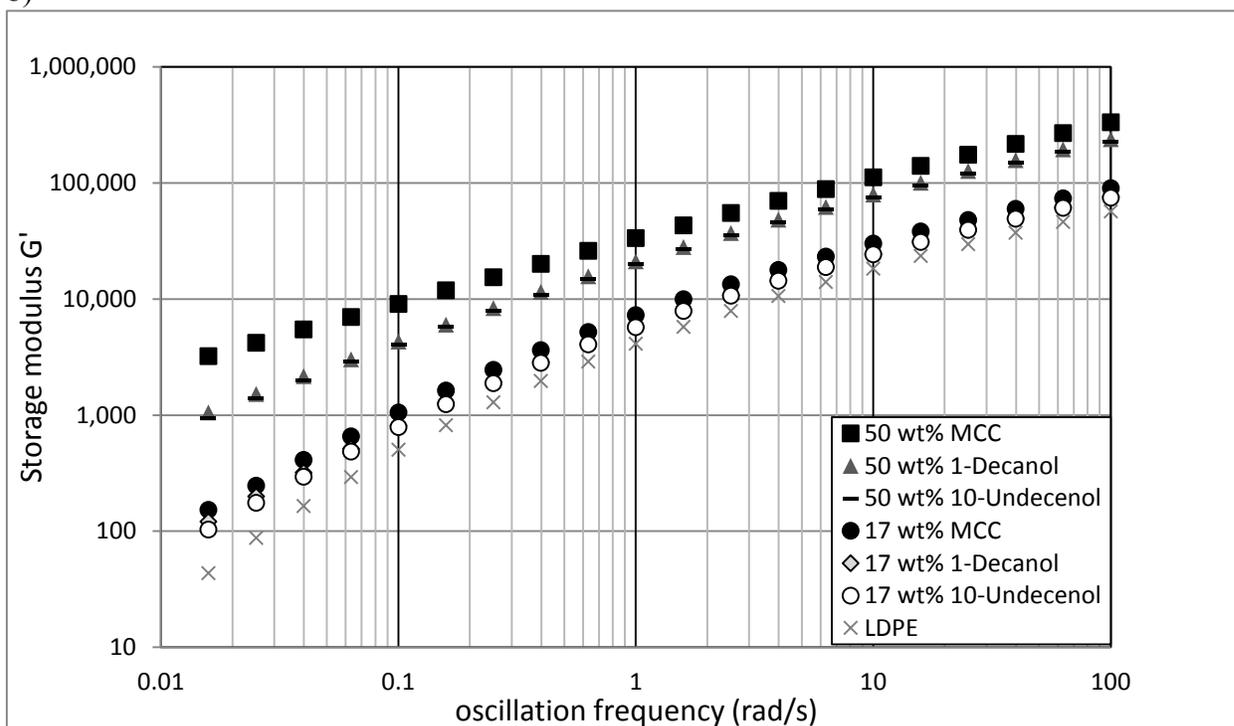


Figure 4.9: Rheological properties: a) Complex viscosity and b) Storage modulus as a function of oscillation frequency.

LDPE viscosity exhibited a typical polymer behavior with a Newtonian plateau around 25 kPa.s at low oscillation rate and a shear thinning region at high frequency. Addition of 17 wt% of untreated MCC led to a 2-fold increase in viscosity at low oscillation frequency but this difference decreased with oscillation frequency. The viscosity data obtained at high frequency is more typical of industrial processing operations where high shear rates are encountered. From the current observations, we could infer that the processing of the 17 wt% composites would not present any significant challenge. Interestingly, the surface treatment led to slightly lower viscosities and we can interpret this result by a lesser amount of particle-particle interaction because of the better wetting. At 50 wt% MCC, the overall viscosity was increased by one order of magnitude and would therefore probably require some adjustment in terms of processing condition. The Newtonian plateau at low shear rate was no longer present at this higher loading. The surface treatment again reduced the viscosity of the blend but in this case, the effect was even more pronounced as the tendency to form a solid network increases with particulate concentration. At low oscillation frequency, viscosity was reduced by a factor of 2. Such an effect clearly supports the idea that at 50 wt%, particulate-particulate interactions become important in the untreated MCC composites. Since the MCC particles can bond weakly through hydrogen bonding, it possibly explains the change in mechanical properties discussed earlier. Another way of assessing the presence of a network in a polymer system is by examination of the Storage Modulus G' vs frequency plot. At low frequency for viscoelastic fluids such as molten polymers, the G' is expected to increase with the square of the frequency (and thus exhibit a slope of 2 in the logarithmic plot of G' vs frequency). This was found here for LDPE and could probably be found for the 17 wt% composites if lower frequencies could be probed. In the case of the 50 wt% blends, this trend was not observed and G' remains high at low frequency indicative of network formation.

4.3.4 CONCLUSION

This study investigated the potential of a 2-step surface modification method for microcrystalline cellulose and natural hemp fiber. The technique is based on first reacting silicon tetrachloride with the hydroxyl groups present on the cellulose surface and then graft functionalized alcohols by a HCl elimination reaction. The validity of the proposed reaction scheme was confirmed by measuring the concentration of silicon atoms and of grafted alkyl chains using X-ray photoelectron spectrometry and indirectly through water contact angle measurements. The modification technique could represent a relatively universal functionalization method for hydroxyl covered surface. The usefulness of the surface modification was shown for composites containing moderate amount of microcrystalline cellulose for which the tensile properties were significantly improved. Scanning electron microscopy of fracture surfaces and of microtomed surfaces showed better wetting in presence of the surface treatment. The approach using a silicium tetrachloride as a synthetic lever opens large surface modification opportunities since all alcohol can potentially be used as grafts. Future efforts should focus on optimizing the reaction to minimize the amount of reactant, adjust the mechanical stirring to prevent fiber deterioration, controlling the contact with humidity and at looking at the large-scale feasibility.

CHAPITRE 5 Transposition de la méthode sur différents substrats et matrices

Le prochain chapitre vient directement s'ajouter aux données et aux méthodes parues dans l'article présenté au précédent chapitre. Les mêmes procédures que dans l'article ont été employées pour chacun des résultats composant ce chapitre. Dans le cas du PLA, les résultats obtenus découlent du PLA 4032D de NatureWorks qui a été maintenu à l'abri de l'humidité en tout temps.

5.1 Fonctionnalisation de la cellulose en vue de la compatibiliser avec le PLA

En lien avec la miscibilité du polyéthylène glycol et du PLA préalablement discutée à la section 3.2, le PEG-400 a été employé comme agent fonctionnalisant de la cellulose microcristalline. L'idée ici était de démontrer la versatilité de la méthode en employant les conditions ainsi que le substrat qui s'étaient avérés adéquats dans les premiers essais. Donc, la même synthèse que dans le chapitre précédent a été répétée en employant cependant le PEG-400 comme agent fonctionnalisant à la place du 1-décanol et du 10-undécénol.

5.1.1 Caractérisation de surface

La première étape de caractérisation est aussi la même : la caractérisation de surface. Cependant, les angles de contacts n'ont pu être adéquatement pris, et ce même avec du diiodométhane, l'absorption du liquide étant beaucoup trop rapide pour prendre une quelconque mesure. Ainsi le tableau 5.1 regroupe les données XPS relatives à la modification avec le PEG-400. Pour faciliter l'analyse subséquente, la modification au 1-Décanol paraissant dans le chapitre précédent est incluse dans le tableau. En cohérence avec le précédent chapitre, la MCC a été pesée à l'extérieur du ballon avant la réaction d'où la mention «normale». Les résultats présentés sont le pourcentage atomique de silicium présent en surface et le pourcentage de

carbones tétravalents liés à de l'oxygène (ce dernier exclut donc tous carbonyles puisqu'ils sont maximalelement trivalents). Ces dernières données diffèrent donc des «[alkyl] at%» présents dans tous les autres résultats présentés, pour des raisons de cohérences dans l'analyse.

Tableau 5.1: Données XPS relative à la modification avec PEG-400

Matériel	Modifiant	Conditions de greffe	[Si] at %	[C _{1s} C-O] at %
			at%	at%
MCC	---	Aucune	non détecté	39.4 ± 1.1
MCC	1-décanol	Sans SiCl ₄	non détecté	41.3 ± 1.1
MCC	1-décanol	Normale	16.3 ± 0.6	7.5 ± 1.1
MCC	PEG-400	Normale	4.3 ± 0.6	39.6 ± 1.1
MCC	PEG-400, puis hydrolyse	Normale	4.5 ± 0.2	31.4 ± 1.1

L'analyse de ces résultats est par ailleurs plus complexe que ceux découlant des traitements rendant la cellulose hydrophobe. En effet, le PEG est composé de carbonnes tétravalents tous liés à un oxygène, mais une bonne partie des carbonnes de la cellulose l'est également. Pour cette raison, l'analyse se fera étape par étape au fil de conclusions indirectes. Premièrement, le pourcentage de ce type de carbone augmente entre le produit commercial et le blanc de la réaction. Ceci s'explique tout d'abord par l'efficacité de la trituration qui a enlevé le «adventitious carbon» (défini au chapitre 3) adsorbé en surface, comptant dans les carbonnes de type alkyle. Chemin faisant, la surface de cellulose se retrouve davantage exposée et donc davantage de carbonnes C_{1s} C-O sont détectés. Le traitement au SiCl₄ joue le même rôle que l'«adventitious carbon» puisqu'il s'ajoute au-dessus de la surface et empêche la détection des carbonnes composants la cellulose. Ce phénomène est clairement montré par le faible pourcentage de 7.5% de C_{1s} C-O de la cellulose modifié au SL-1-Décanol. En comparant ce résultat avec celui du SL-PEG-400, on constate qu'une bonne partie des C_{1s} C-O découlerait du PEG-400 et non du substrat de départ.

L'hydrolyse (dans les mêmes conditions que l'hydrolyse au chapitre 3) du produit montre d'ailleurs que la couverture de silice est peu affectée alors que plus de 7% du C_{1s} C-O s'en retrouve délié. L'hydrolysat a par ailleurs été évaporé pour être analysé par spectroscopie

RMN 1H (le spectre est présent à l'ANNEXE A). L'analyse montre la présence indéniable de PEG par la comparaison directe avec les pics de l'éthylène glycol⁶¹. Ce dernier résultat jumelé à l'analyse XPS démontre donc hors de tous doutes raisonnables que la fonctionnalisation a été effectuée avec succès. Cependant, de cette même information, on en déduit que le produit est peu stable vis-à-vis l'hydrolyse, ce qui réduit grandement ses applications possibles. On ne sait cependant pas précisément si l'hydrolyse se fait à partir des liens C-O-C présents dans le PEG ou littéralement à la base au lien Si-O-C, le spectre ne donnant pas accès à cette information.

5.1.2 Résultats des tests mécaniques

Conservée en tout temps sous atmosphère sèche et inerte la MCC modifiée au SL-PEG-400 a ensuite été mélangée à une concentration de 17 % au mélangeur interne en suivant la même procédure que pour les précédents composites de LDPE, mais à 180°C au lieu de 160°C. Une fois mélangés et moulés, les composites de PLA ont subi les mêmes tests de tractions que les précédents composites et comparés au PLA pur. Les courbes de tractions se retrouvent à la Figure 5.1. Ces courbes sont la représentation de la contrainte d'ingénierie (MPa) en fonction du pourcentage d'élongation (%) au cours du test destructif. Le tableau 5.2 regroupe les données de tractions soient le module de Young, la contrainte maximale et l'élongation à la rupture pour les deux composites et le polymère pur.

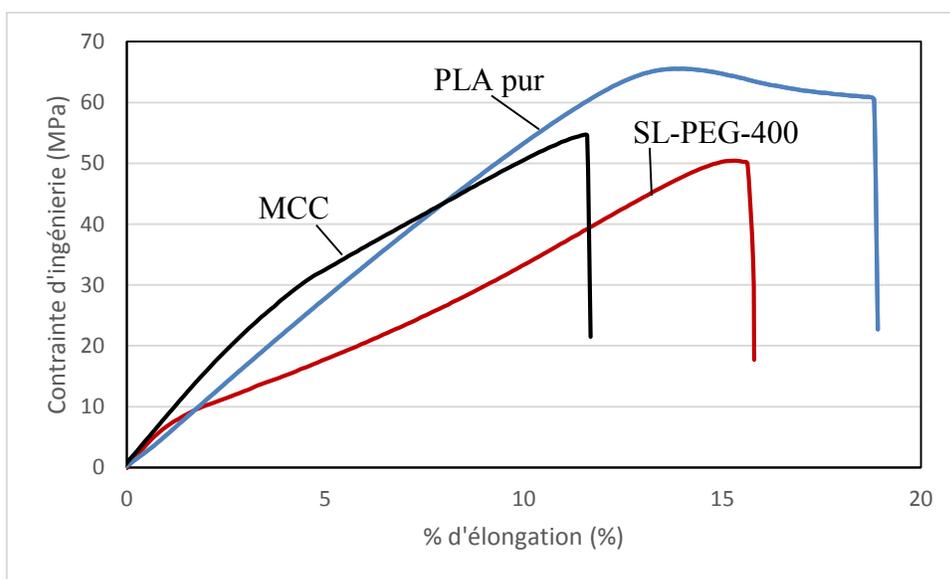


Figure 5.1: Courbe de traction des composites de 17 % MCC dans PLA

Le module de Young est plus élevé pour le composite 17 % SL-PEG-400 avec une valeur de 6000 MPa comparativement à 5300 MPa pour le composite de 17 % de MCC. Ces valeurs se retrouvent largement supérieures à celle du PLA en début de courbe se situant à 2080 MPa. Il est normal que l'ajout du MCC augmente le module de Young (pente initiale), mais modifie le comportement ultérieur et particulièrement la contrainte maximale lorsque l'adhérence fibre-matrice diminue. On constate toutefois que le SL-PEG-400 engendre une elongation à la rupture plus grande que le composite non modifié. On peut aussi constater que la pente en milieu de test du graphe est drastiquement plus faible que le composite de MCC et même que le PLA pur. Ce phénomène peut être associé à une certaine plastification du PLA. En effet, les courtes chaînes de PEG greffées à la cellulose vont diminuer la rigidité de la matrice en s'y solubilisant et en empêchant certaines interactions dipolaires fortes. Cette plastification découlant de la surface d'une charge, ne permet pas la réorientation aisée de la matrice de polymère ce qui expliquerait la plus faible elongation à la rupture du composite comparativement à la matrice pure. Il est ainsi difficile de conclure quant à l'adhésion entre le substrat et la matrice de PLA, mais l'effet de plastification est un indicateur clair de la présence des chaînes de PEG en surface du renfort de cellulose.

Tableau 4.2 : Résultats des tests mécaniques avec les composites de PLA 4032D à 17 % de MCC

Matériel	Additif/traitement de surface	Module de Young, (Mpa)	Contrainte maximale, (Mpa)	Élongation à la rupture (%)
PLA 4032D	aucun	2080 ± 38	65.8 ± 0.9	24 ± 3
PLA 4032D	MCC non-traitée	5300 ± 300	55 ± 3	13 ± 2
PLA 4032D	MCC -SL-PEG-400	6000 ± 600	50 ± 2	15 ± 2

5.1.3 Analyses MEB des fractures après tests de traction

Comme pour les composites de LDPE, les fractures après-tests ont été étudiées sous microscope électronique à balayage. Les Figures 5.2 et 5.3 présentent les fractures des

composites de SL-PEG-400 et de MCC respectivement. Dans les deux cas, les figures présentent une vue à fort grossissement d'une fibre de cellulose dans la photo de droite.

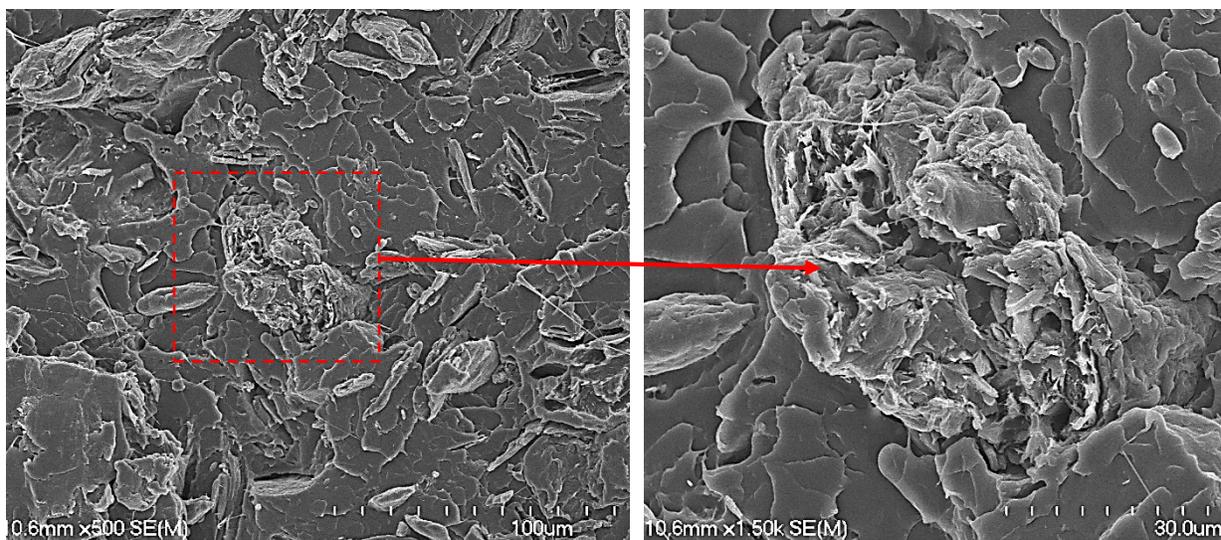


Figure 5.2: photos MEB d'échantillon avec MCC modifiée avec SL-PEG-400 après essai de traction

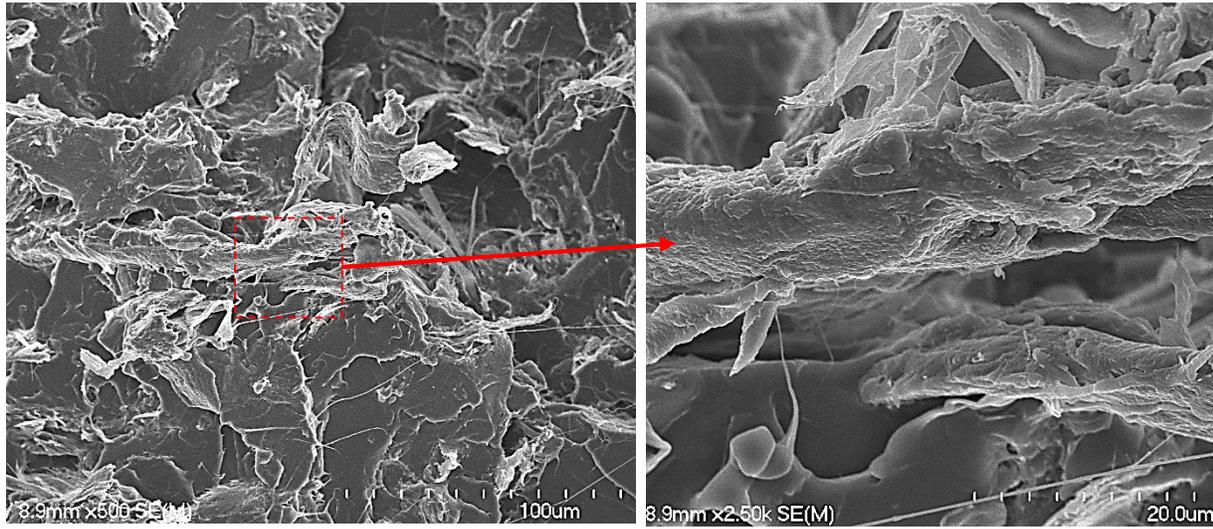


Figure 5.3: photo MEB d'échantillon avec MCC sans modifications après essai de traction

Contrairement au cas du LDPE il n'y a pas de différences marquées d'adhésion matricielle entre la fibre modifiée et la fibre de départ. Néanmoins, on constate dans la Figure 5.2 des cellules étirées de polymères d'apparence dendritique à même la surface de la fibre qui est cohérent avec une adhésion substrat-matrice. En effet, l'absence d'adhésion des deux composantes se serait soldée par une séparation claire de la fibre et de la matrice lors du test de traction. Dans le deuxième cas, celui du composite de MCC pure dans la Figure 5.3 on constate que la fibre est davantage libre de polymère, ce qui serait davantage cohérent avec une moins bonne adhésion. Néanmoins, la différence d'adhésion doit être faible compte tenu des résultats mécaniques. Il faut tenir compte aussi que contrairement au LDPE, le PLA possède déjà une certaine polarité à sa surface compatible avec la MCC

5.1.4 Conclusion sur les composites PLA-MCC avec le levier synthétique.

L'application du levier synthétique avec l'alcool hydrophile qu'est le PEG-400 s'est avérée un succès du point de vue synthèse. La fonctionnalisation de la surface avec le PEG a clairement été démontrée par l'analyse de surface. En soit, ce résultat correspond au premier objectif de développement de la synthèse et montre clairement la versatilité de la méthode avec ce différent alcool. D'autres parts, le composite de PLA découlant de cette modification a

clairement des propriétés mécaniques différentes du composite de MCC non modifiée. L'augmentation de Module de Young et d'élongation à la rupture sont très intéressantes mais l'amélioration de l'adhésion laisserait place à une augmentation éventuelle de la contrainte maximale.

5.2 Fonctionalisation de corde de lin en vue de la compatibiliser avec le LDPE

La corde de lin a été employée comme tout dernier substrat de cette recherche, notamment pour des raisons de rapport L/D faisant défaut tant dans la MCC que dans la fibre de chanvre fonctionnalisée. Le substrat demeure tout de même composé de cellulose en grande partie, d'où la possibilité de le fonctionnaliser. Il demeure fortement pertinent de l'étudier puisqu'il s'agit d'un produit commun commercial qui n'est pas préparé pour être modifié et qui comporte potentiellement des prétraitements, et/ou des composés en surface pouvant nuire à la réaction du levier synthétique. C'est donc pour ces raisons qu'il a été fort pertinent dans la présente étude d'en faire l'essai.

5.2.1 Analyse de surface

Comme pour la MCC et la fibre de chanvre, l'analyse de surface inclut l'angle de contact avec l'eau d'un disque compressé du matériau, le temps nécessaire à l'absorption de la goutte d'eau par le matériau ainsi que les pourcentages de silicium et de carbone de type alkyle en surface. Les analyses ont par ailleurs été faites sur le produit de départ, le blanc de réaction, la réaction avec le 1-décanol et aussi pour la réaction avec le 10-undécèneol. Ces résultats sont présentés au Tableau 5.3

Tableau 5.3: Analyse de surface des échantillons de corde de lin modifiés

Matériau	Modifiant	Conditions de greffe	Angle de contact avec l'eau	Temps d'absorption	[Si]	[Alkyle]
			°	s	at%	at%
Corde de lin	---	aucune	90 ± 6	90 ± 11	non détecté	66 ± 1.8
Corde de lin	1-décanol	Sans SiCl ₄	absorbée	6 ± 3	non détecté	46 ± 11
Corde de lin	1-décanol	Normale	103 ± 14	> 300	2.7 ± 0.3	57 ± 2
Corde de lin	10-undécèno	Normale	98 ± 8	> 300	3.2 ± 0.2	46 ± 3

Le produit de départ présente des propriétés surprenantes. En effet, le temps d'absorption est long avec 90 secondes, l'angle de contact est très élevé avec 90 degrés et le pourcentage atomique de carbone alkyle est aussi très élevé avec 66%. Lorsqu'on compare ces résultats avec ceux du blanc réactionnel, l'hypothèse traitement hydrophobe tient la route: d'une part il est impossible de déterminer un angle de contact fiable tellement l'absorption est rapide (6 secondes), mais aussi la quantité de carbone alkyle en surface descend de 20%. Il est donc raisonnable de penser qu'une cire était adsorbée sur la corde pour la protéger de l'humidité et des bactéries. Le 1,2-dichloroéthane employé dans la réaction l'aurait dissout l'emportant complètement lors de la trituration. Pour ce qui est des substrats modifiés, on constate que le traitement rend la surface davantage hydrophobe que ce qui recouvrait auparavant la corde avec des angles de 103 et 98 degrés pour respectivement pour le SL-1-décanol et le SL-10-undécèno. L'eau étant absorbée en 90 secondes sur le produit de départ ciré, les substrats modifiés présentent une absorption si lente qu'elle n'est pas apparente durant la durée du test. Ceci témoigne de l'impact de la réaction sur les propriétés de surfaces de la corde. Comme ce qui a été observé pour la MCC, seulement les substrats ayant subi la réaction contiennent du silicium en surface avec 2.7 et 3.2 % pour le SL-1-décanol et le SL-10-undécèno, ce qui démontre que l'étape encrage SiCl₄ a été complétée avec succès. Cependant, les pourcentages d'alkyle soit 57 et 46% pour les substrats modifiés au 1-décanol et 10-undécèno sont plutôt bas comparativement au substrat de départ. Ceci s'explique par l'aspect surfacique du traitement qui ne s'ajoute qu'à l'échelle moléculaire de quelques couches. Ceci diffère d'une cire qui adhère avec elle-même et qui peut s'ajouter sur plusieurs centaines de couches moléculaires.

5.2.2 Résultats des tests mécaniques.

En suivant la procédure telle que décrite dans l'article (chapitre 3), des composites de LDPE à 17 % de corde de lin et de corde de lin modifiée avec le levier synthétique ont été produits avec un mélangeur interne de type Brabender. Les composites ont par la suite été moulés en éprouvette ASTM classe V en suivant encore une fois les mêmes procédures.

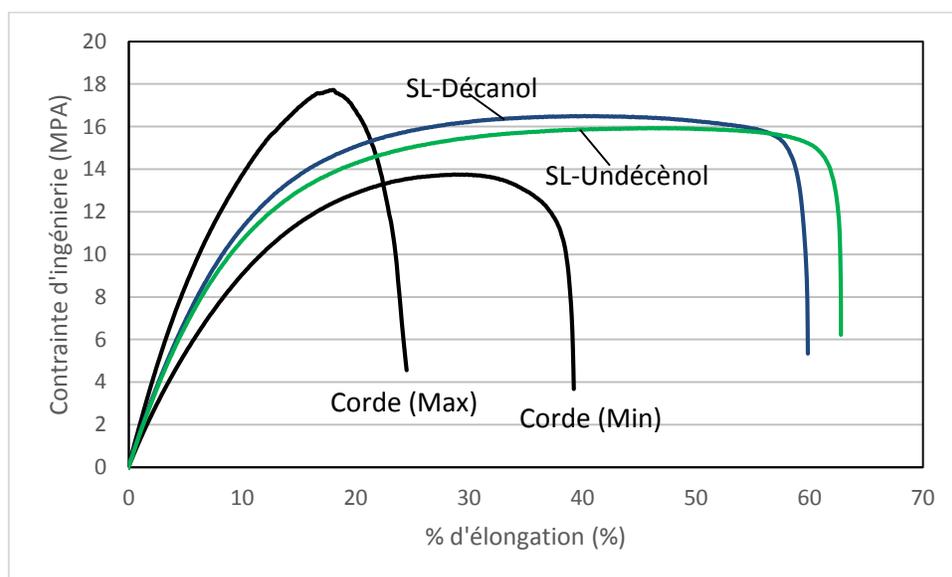


Figure 5.4: Courbe de tractions des composites de 17 % de corde dans LDPE

La Figure 5.4 présente les résultats mécaniques des composites de corde. Ces résultats étant très peu reproductibles, les deux extrêmes en termes de module de Young et de contrainte maximale sont montrés dans la figure. On constate que les modifications SL-Décanol et SL-Undécénol donnent un résultat médian en terme de contrainte maximale et de module de Young, tout en montrant une élongation à la rupture plus élevée de manière non négligeable. Lors du mélange à 17 % dans un mélangeur interne de type Brabender, des problèmes visibles de dispersions ont pu être constatés pour la corde de lin alors que les substrats modifiés se sont facilement dispersés. Cette mauvaise dispersion était clairement visible lors du moulage des échantillons, des fibres complètes étant visiblement présentes à certains endroits, dont dans l'axe de l'échantillon corde (max). L'impact de ce manque de dispersion est clairement montré par les deux extrêmes des résultats obtenus pour les composites de corde non modifiée. On constate

finalement que le SL-Décanol et SL-Undécèol ont un impact positif sur les résultats mécaniques, avec une élongation à la rupture nettement supérieure aux composites non modifiés.

On retrouve ces résultats sous forme numérique au tableau 5.4, le module de Young, la contrainte maximale et l'élongation à la rupture des trois différents composites à base de corde y étant montrés.

Tableau 5.4: Résultats mécaniques des composites de 17 % de corde de lin dans le LDPE

Additif/traitement de surface	Module de Young, (Mpa)	Contrainte maximale, (Mpa)	Élongation à la rupture (%)
Corde non-traitée	680 ± 135	15.3 ± 1.6	40 ± 20
Corde SL-Décanol	770 ± 95	16.0 ± 0.8	59 ± 9
Corde SL-10-Undécèol	650 ± 60	15.8 ± 0.6	64 ± 11

En terme de module de Young, avec 770 MPa, le composite de corde SL-Décanol semble supérieure à celui de la corde non modifiée, avec 680 MPa, ainsi que celui du SL-10-Undécèol. Pour ce qui est de la contrainte maximale, le SL-décanol dépasse celle du SL-10-Undécèol avec une valeur de 16,0 contre 15.8 MPa, le composite de corde non modifié arrivant à 15.3 MPa. Les pourcentages d'élongation à la rupture sont sensiblement le même pour le SL-décanol et le SL-Undécèol avec des valeurs respectives de 59 % et 64 % alors que le composite de corde n'avait qu'une élongation à la rupture de 40%.

En premier lieu, les écarts-types des mesures peuvent être perçus comme des résultats en soi. Une mauvaise dispersion engendrant des échantillons surchargés et sous-chargés, un grand écart-type de résultat peut être associé à une mauvaise dispersion. Il a même été constaté lors des tests que les résultats le plus élevés du composite non modifié présentaient une grande portion de corde dans l'axe du test. Ainsi un écart-type de mesures deux fois plus élevé de la contrainte maximale des composites de cordes montre un problème clair de dispersion. Le traitement au levier synthétique a quant à lui été efficace dans tous les deux cas, avec des contraintes maximales et des élongations à la rupture significativement plus grandes que ce qui est observé pour le composite de corde. Cependant, contrairement à la MCC et à la fibre de

chanvre, il semble que le 1-décanol ait mieux compatibilisé la surface que le 10-undécénol. Ce résultat est surprenant puisque les deux substrats ont sensiblement le même angle de contact, d'autant plus que le 10-undécénol a donné de meilleurs résultats avec le MCC et la fibre de chanvre (chapitre 3). Les meilleurs résultats mécaniques de ces deux composites seraient des signes encourageants d'une meilleure adhésion substrat-matrice suite aux modifications employant le levier synthétique.

5.2.3 Conclusion sur les composites de cordes de lins modifiés au levier synthétique

L'idée première d'essayer la réaction du levier synthétique sur cette corde de lin était de démontrer l'efficacité celle-ci sur des substrats plus communs et moins contrôlés en termes de pureté. Cette idée revient à répondre directement au deuxième et troisième objectif du projet consistant à développer des nouveaux composites ainsi que de transposer la réaction sur différents substrats. La transposition a par ailleurs été un succès, voire davantage fructueux que l'essai sur la fibre de chanvre en terme de résultat mécanique. N'en demeure pas moins qu'il s'agit encore d'un substrat réagissant avec le levier synthétique par des unités cellulose et que d'autres substrats n'ont toujours pas été tentés. Malgré tout, le résultat demeure fortement pertinent puisqu'il démontre qu'il est possible d'effectuer la réaction sur un substrat couvert d'une cire sans demander quelconques ajustements au protocole.

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS

Le présent projet a démontré que le tétrachlorure de silicium pouvait être utilisé comme levier synthétique afin de greffer des alcools à des surfaces hydroxylées, en particulier à la cellulose. Suite à l'examen de la littérature, il semble que ce travail soit le premier à démontrer clairement le potentiel de cette approche. L'optimisation de cette méthodologie en deux étapes a permis de transformer un substrat cellulosique hydrophile en un substrat totalement hydrophobe et atteignant des angles de contact à l'eau aussi élevés que 140°. La comparaison des analyses infrarouge et EDS aux analyses XPS suggère une fonctionnalisation uniquement en surface. L'analyse XPS prouve, d'ailleurs, hors de tous doutes que le silicium et des fonctionnalités grasses ont été greffés en surface. De manière surprenante, la cellulose la plus hydrophobe (et la plus couverte de silice) n'a pas donné les meilleurs résultats lorsqu'utilisée comme renfort dans les composites. C'est plutôt la cellulose traitée au 10-undécénol ayant un angle de contact de 93 degrés avec l'eau qui a le mieux amélioré les propriétés mécaniques du composite. On conclut de cette observation que l'obtention d'un angle de contact similaire à celui du polyéthylène est plus favorable à l'obtention d'un composite performant. Les premiers composites développés avec des teneurs de 17% en cellulose ont montré des propriétés mécaniques supérieures aux attentes. A forte concentration de cellulose (50%), un phénomène inverse a été trouvé et le traitement de surface, bien qu'il améliore la dispersion, n'entraînait pas une augmentation du module et de la contrainte maximale. Une conclusion liée aux systèmes à teneur élevée en cellulose est qu'une partie de la résistance mécanique provient du réseau solide-solide, probablement via des liens hydrogènes. Dans ce cas, la fonctionnalisation pourrait être utile pour augmenter la teneur maximale en charge cellulosique puisque la diminution des interactions fibres-fibres diminue sensiblement la viscosité du mélange à l'état fondu et permettrait sa mise en forme à des teneurs encore plus élevées que 50%. De façon générale, l'étude démontre que l'adhésion polyéthylène-cellulose est augmentée pour toutes les celluloses fonctionnalisées. Ceci a été montré via l'observation du mouillage des fibres à l'échelle microscopique lors de l'analyse au MEB. Un autre aspect mis en lumière par l'étude est que dans le cas du traitement des fibres naturelles, telle la fibre de chanvre, le traitement de surface avec la technique du levier synthétique entraîne une réduction importante de la longueur des fibres. Ce changement entraîne une diminution dramatique du rapport longueur/diamètre de

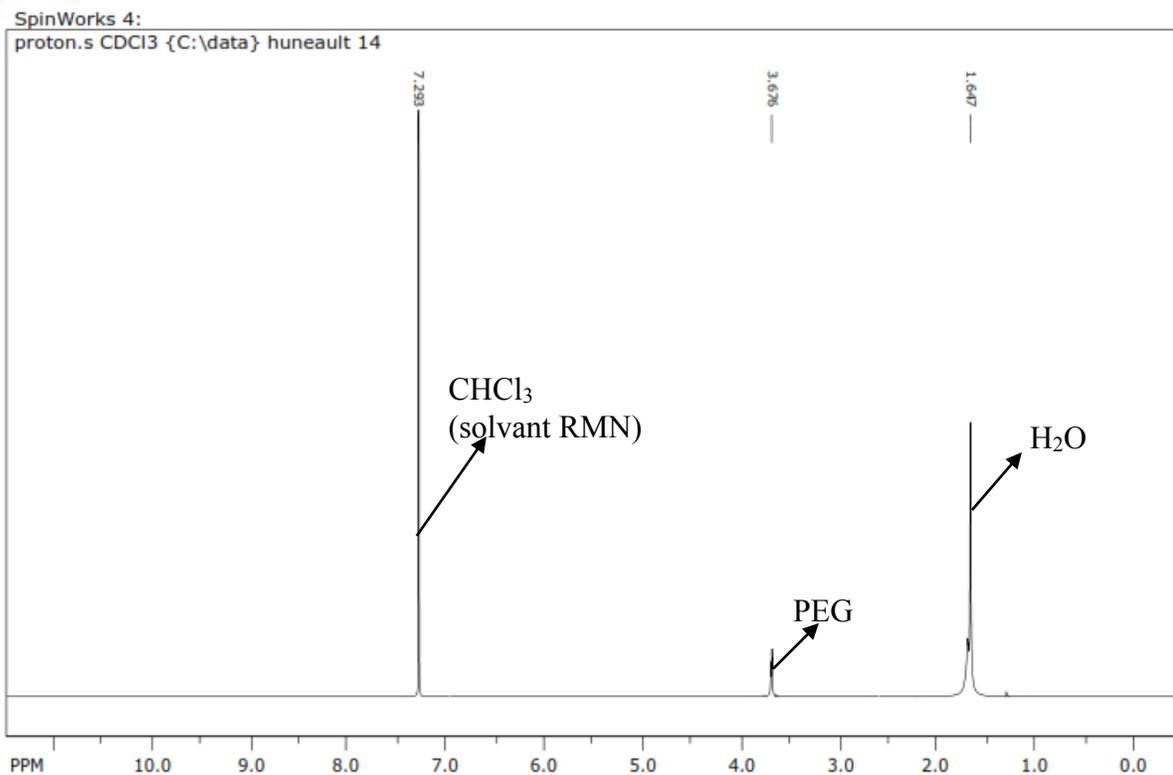
fibre qui diminue la résistance mécanique malgré l'amélioration potentielle de l'adhésion interfaciale. Ce problème pourrait trouver solution en modifiant l'intensité d'agitation ou en jouant sur les conditions de procédé et constituerait un sujet d'étude intéressant pour la suite de cette étude.

La flexibilité de la technique du levier synthétique a été démontrée en l'appliquant à titre exploratoire sur la cellulose microcristalline, la fibre de chanvre et la corde de lin. La méthode s'est montrée flexible aussi par les alcools greffés soit le 10-undecanol, le 1-decanol et le polyéthylène glycol. Cette première étude laisse donc entrevoir que la transposition du levier synthétique sur n'importe quels substrats à surface hydroxylée est possible et mérite d'être investiguée de façon plus large dans une suite à ce projet. Il est intéressant de noter que le projet a contredit l'idée apportée par d'autres auteurs que les liens Si-O-C seraient trop facilement hydrolysables pour mener à une quelconque application¹. Les résultats obtenus dans la présente étude montrent au contraire un potentiel intéressant. D'autant plus que la seule précaution à prendre pour éviter la dégradation aura été de conserver les substrats modifiés au dessiccateur. Le projet aura aussi ouvert la porte sur la fonctionnalisation purement surfacique. L'impact de ce développement est une consommation minimale de réactif pour obtenir un substrat complètement fonctionnalisé, ce qui montre un potentiel économique et environnemental important.

En mot de clôture, on peut affirmer que le concept du levier synthétique à base de chlorosilane a fait un début prometteur. L'universalisation à toutes surfaces hydroxylées n'a été qu'à peine effleurée par ce projet. Plusieurs alcools fonctionnalisants pourront être employés ce qui laisse entrevoir un développement futur riche en possibilités. Outre les développements à caractère plus fondamental, les perspectives d'application du levier synthétique sont des plus prometteuses.

ANNEXE A – Spectre RMN 1H hydrolysat :

MCC-SL-PEG-400



LISTE DES RÉFÉRENCES

- ¹ Xie, Y., Hill, C. A. S., Xiao, Z., Militz, H., and Mai, C., “Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, Jul. 2010, pp. 806–819.
- ² Saheb, D. N., and Jog, J. P., “Natural fiber polymer composites: A review,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 18, 1999, pp. 351–363.
- ³ Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G. C., and Wypych, F., “Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview,” *Progress in Polymer Science*, vol. 34, Sep. 2009, pp. 982–1021.
- ⁴ Yu, L., Petinakis, E., Dean, K., Liu, H., and Yuan, Q., “Enhancing compatibilizer function by controlled distribution in hydrophobic polylactic acid/hydrophilic starch blends,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, Feb. 2011, pp. 2189–2195.
- ⁵ Tomé, L. C., Pinto, R. J. B., Trovatti, E., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., and Gandini, A., “Transparent bionanocomposites with improved properties prepared from acetylated bacterial cellulose and poly(lactic acid) through a simple approach,” *Green Chemistry*, vol. 13, 2011, p. 419.
- ⁶ Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Gandini, A., Martin, L., and Mondragon, I., “Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties,” *Composites Science and Technology*, vol. 68, Dec. 2008, pp. 3358–3364.
- ⁷ Petzold-Welcke, K., Kötteritzsch, M., and Heinze, T., “2,3-O-Methyl cellulose: studies on synthesis and structure characterization,” *Cellulose*, vol. 17, Apr. 2010, pp. 449–457.
- ⁸ Uschanov, P., Johansson, L.-S., Maunu, S. L., and Laine, J., “Heterogeneous modification of various celluloses with fatty acids,” *Cellulose*, vol. 18, Apr. 2011, pp. 393–404.
- ⁹ Ifuku, S., and Yano, H., “Effect of a silane coupling agent on the mechanical properties of a microfibrillated cellulose composite,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 74, Mar. 2015, pp. 428–432.
- ¹⁰ O’Sullivan Antoinette C., “Cellulose: the structure slowly unravels,” *Cellulose*, vol. 4, Jun. 1997, pp. 173–207.
- ¹¹ Kondo, T., and Gray, D. G., “The preparation of O-methyl- and O-ethyl-celluloses having controlled distribution of substituents,” *Carbohydrate Research*, vol. 220, Nov. 1991, pp. 173–183.
- ¹² Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Belgacem, M. N., and Gandini, A., “Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 100, Apr. 2006, pp. 1093–1102.
- ¹³ Bélanger, Guillaume, “Notes de Cours COR-501 Synthèse Organique,” Aug. 2014.
- ¹⁴ Frisoni, G., Baiardo, M., Scandola, M., Lednická, D., Cnockaert, M. C., Mergaert, J., and Swings, J., “Natural Cellulose Fibers: Heterogeneous Acetylation Kinetics and Biodegradation Behavior,” *Biomacromolecules*, vol. 2, Jun. 2001, pp. 476–482.
- ¹⁵ Boujemaoui, A., Mongkhontreerat, S., Malmström, E., and Carlmark, A., “Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 115, Jan. 2015, pp. 457–464.

- ¹⁶ Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Pascoal Neto, C., and Rocha, R. M. A., “An Efficient Method for Determination of the Degree of Substitution of Cellulose Esters of Long Chain Aliphatic Acids,” *Cellulose*, vol. 12, Oct. 2005, pp. 449–458.
- ¹⁷ Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., and Licciardello, A., “Surface chemical modification of natural cellulose fibers,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 83, Jan. 2002, pp. 38–45.
- ¹⁸ Elschner, T., and Heinze, T., “Cellulose Carbonates: A Platform for Promising Biopolymer Derivatives With Multifunctional Capabilities: Cellulose Carbonates: A Platform ...,” *Macromolecular Bioscience*, vol. 15, Jun. 2015, pp. 735–746.
- ¹⁹ Darwent, B. deB., *Bond dissociation energies in simple molecules*, [Washington]: U.S. National Bureau of Standards; for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off., 1970.
- ²⁰ Zou, J., Baldwin, R. K., Pettigrew, K. A., and Kauzlarich, S. M., “Solution Synthesis of Ultrastable Luminescent Siloxane-Coated Silicon Nanoparticles,” *Nano Letters*, vol. 4, Jul. 2004, pp. 1181–1186.
- ²¹ Zou, J., and Kauzlarich, S. M., “Functionalization of Silicon Nanoparticles via Silanization: Alkyl, Halide and Ester,” *Journal of Cluster Science*, vol. 19, Jun. 2008, pp. 341–355.
- ²² Zhao, B., Brittain, W. J., and Vogler, E. A., “Trichlorosilane Chemisorption on Surface-Modified Poly(tetrafluoroethylene),” *Macromolecules*, vol. 32, Feb. 1999, pp. 796–800.
- ²³ Piascik, J. R., Swift, E. J., Thompson, J. Y., Grego, S., and Stoner, B. R., “Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics,” *Dental Materials*, vol. 25, Sep. 2009, pp. 1116–1121.
- ²⁴ Ferguson, G. S., Chaudhury, M. K., Biebuyck, H. A., and Whitesides, G. M., “Monolayers on disordered substrates: self-assembly of alkyltrichlorosilanes on surface-modified polyethylene and poly(dimethylsiloxane),” *Macromolecules*, vol. 26, Oct. 1993, pp. 5870–5875.
- ²⁵ Ferguson, J. D., Weimer, A. W., and George, S. M., “Atomic Layer Deposition of SiO₂ Films on BN Particles Using Sequential Surface Reactions,” *Chemistry of Materials*, vol. 12, Nov. 2000, pp. 3472–3480.
- ²⁶ Quarmyne, M., and Chen, W., “General Approach for the Preparation of Nanoscale Inorganic Layers on Polymeric Materials Surfaces,” *Langmuir*, vol. 19, Apr. 2003, pp. 2533–2535.
- ²⁷ Motojima, S., Kohno, M., and Hattori, T., “Vapour-phase siliconizing of some nickel-base alloys and transition metals using Si₂Cl₆ as a source of silicon,” *Journal of Materials Science*, vol. 22, Mar. 1987, pp. 770–774.
- ²⁸ Baldwin, R. K., Pettigrew, K. A., Ratai, E., Augustine, M. P., and Kauzlarich, S. M., “Solution reduction synthesis of surface stabilized silicon nanoparticles,” *Chemical Communications*, Aug. 2002, pp. 1822–1823.
- ²⁹ Pikulev, V., Loginova, S., and Gurtov, V., “Luminescence properties of silicon-cellulose nanocomposite,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, 2012, p. 426.
- ³⁰ Bley, R. A., and Kauzlarich, S. M., “A Low-Temperature Solution Phase Route for the Synthesis of Silicon Nanoclusters,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, Jan. 1996, pp. 12461–12462.
- ³¹ Ma, Y. C., Manolache, S., Sarmadi, M., and Denes, F. S., “Synthesis of Starch Copolymers by Silicon Tetrachloride Plasma-Induced Graft Polymerization,” *Starch - Stärke*, vol. 56, Feb. 2004, pp. 47–57.

-
- ³² Ferjani, E., Mejdoub, M., Roudesli, M. S., Chehimi, M. M., Picard, D., and Delamar, M., "XPS characterization of poly(methylhydrosiloxane)-modified cellulose diacetate membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 165, Jan. 2000, pp. 125–133.
- ³³ Goussé, C., Chanzy, H., Cerrada, M. L., and Fleury, E., "Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties," *Polymer*, vol. 45, Mar. 2004, pp. 1569–1575.
- ³⁴ Cuevas, J. M., Gonzalo, B., Rodríguez, C., Domínguez, A., Galán, D., and Loscertales, I. G., "Grafting electrosprayed silica microspheres on cellulosic textile via cyanuric chloride reactive groups," *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 10, Jul. 2015, pp. 868–879.
- ³⁵ Goussé, C., Chanzy, H., Excoffier, G., Soubeyrand, L., and Fleury, E., "Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents," *Polymer*, vol. 43, Apr. 2002, pp. 2645–2651.
- ³⁶ Meng, L.-Z., Du, C.-Q., Chen, Y.-Y., and He, Y.-B., "Preparation, characterization, and behavior of cellulose-titanium(IV) oxide modified with organosilicone," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, Apr. 2002, pp. 61–66.
- ³⁷ Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M. N., Duarte, A. P., Ben Salah, A., and Gandini, A., "Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 24, Feb. 2004, pp. 43–54.
- ³⁸ Da Silva, L. R. D., Peixoto, C. R. M., and Gushikem, Y., "Use of α -Cellulose Coated with Titanium(IV) Oxide in Separation of Cr^{VI} ," *Separation Science and Technology*, vol. 31, Apr. 1996, pp. 1045–1057.
- ³⁹ Da Silva, L. R. D., Gushikem, Y., Gonçalves, M. D. C., Filho, U. P. R., and De Castro, S. C., "Highly dispersed titanium(IV) oxide on α -cellulose surface: An XPS, SEM, and XRD study," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 58, Dec. 1995, pp. 1669–1673.
- ⁴⁰ Alfaya, null, and Gushikem, null, "Aluminum Oxide Coated Cellulose Fibers Modified with n-Propylpyridinium Chloride Silsesquioxane Polymer: Preparation, Characterization, and Adsorption of Some Metal Halides from Ethanol Solution," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 213, May 1999, pp. 438–444.
- ⁴¹ Affdl, J. C. H., and Kardos, J. L., "The Halpin-Tsai equations: A review," *Polymer Engineering and Science*, vol. 16, May 1976, pp. 344–352.
- ⁴² Samat, N., Marini, C. D., Maritho, M. A., and Sabaruddin, F. ., "Tensile and impact properties of polypropylene/microcrystalline cellulose treated with different coupling agents," *Composite Interfaces*, vol. 20, Oct. 2013, pp. 497–506.
- ⁴³ Larock, R. C., *Comprehensive organic transformations: a guide to functional group preparations*, New York: Wiley-VCH, 2011.
- ⁴⁴ Lee, J. H., Park, S. H., Oh, K. W., Lee, C. H., and Kim, S. H., "Effect of pretreatment conditions on the hydrolysis and water absorption behavior of poly(ethylene terephthalate) fibrous assembly," *Polymer International*, vol. 61, Apr. 2012, pp. 657–663.
- ⁴⁵ Mekar, D., Macko, T., Brüll, R., Cong, R., deGroot, A. W., Parrott, A., Cools, P. J. C. H., and Yau, W., "Liquid chromatography at critical conditions of polyethylene," *Polymer*, vol. 54, Oct. 2013, pp. 5518–5524.
- ⁴⁶ Lu, L., Mu, J., and Li, Y., "Copolymerization of ethylene with 10-undecen-1-ol using highly active vanadium(III) precatalysts bearing bis(imino)pyrrolyl ligands," *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 32, May 2014, pp. 603–608.

- ⁴⁷ Paavola, S., Uotila, R., Löfgren, B., and Seppälä, J. V., “Enhanced adhesive properties of polypropylene through copolymerization with 10-undecen-1-ol,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 61, Aug. 2004, pp. 53–62.
- ⁴⁸ Jain, J. P., and Kumar, N., “Self Assembly of Amphiphilic (PEG)₃-PLA Copolymer as Polymersomes: Preparation, Characterization, and Their Evaluation As Drug Carrier,” *Biomacromolecules*, vol. 11, Apr. 2010, pp. 1027–1035.
- ⁴⁹ Jašo, V., Cvetinov, M., Rakić, S., and Petrović, Z. S., “Bio-plastics and elastomers from polylactic acid/thermoplastic polyurethane blends,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, Nov. 2014, p. n/a-n/a.
- ⁵⁰ Park, J. W., and Im, S. S., “Miscibility and morphology in blends of poly(l-lactic acid) and poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol),” *Polymer*, vol. 44, Jul. 2003, pp. 4341–4354.
- ⁵¹ Okamoto, K., Ichikawa, T., Yokohara, T., and Yamaguchi, M., “Miscibility, mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polyester-diol blends,” *European Polymer Journal*, vol. 45, Aug. 2009, pp. 2304–2312.
- ⁵² Koyama, N., and Doi, Y., “Miscibility of binary blends of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and poly[(S)-lactic acid],” *Polymer*, vol. 38, Mar. 1997, pp. 1589–1593.
- ⁵³ Sinha Ray, S., Maiti, P., Okamoto, M., Yamada, K., and Ueda, K., “New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, Characterization, and Properties,” *Macromolecules*, vol. 35, Apr. 2002, pp. 3104–3110.
- ⁵⁴ Zhang, G., Zhang, J., Wang, S., and Shen, D., “Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(methyl methacrylate),” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 41, Jan. 2003, pp. 23–30.
- ⁵⁵ Paul, M.-A., Alexandre, M., Degée, P., Henrist, C., Rulmont, A., and Dubois, P., “New nanocomposite materials based on plasticized poly(l-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study,” *Polymer*, vol. 44, Jan. 2003, pp. 443–450.
- ⁵⁶ Yu, L., Dean, K., and Li, L., “Polymer blends and composites from renewable resources,” *Progress in Polymer Science*, vol. 31, Jun. 2006, pp. 576–602.
- ⁵⁷ Yin, Y., Wang, C., Wang, C., Wu, M., Tian, A., and Fu, S., “Hydrophobic properties and color effects of hybrid silica spin-coatings on cellulose matrix,” *Journal of Materials Science*, vol. 46, Oct. 2011, pp. 6682–6689.
- ⁵⁸ Sapiuha, S., Allard, P., and Zang, Y. H., “Dicumyl peroxide-modified cellulose/LLDPE composites,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 41, 1990, pp. 2039–2048.
- ⁵⁹ Beamson, G., Briggs, D., and SurfaceSpectra Ltd, “The XPS of polymers database,” 2000.
- ⁶⁰ Yu, Y., and Wu, H., “Significant Differences in the Hydrolysis Behavior of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, Apr. 2010, pp. 3902–3909.
- ⁶¹ Fulmer, G. R., Miller, A. J. M., Sherden, N. H., Gottlieb, H. E., Nudelman, A., Stoltz, B. M., Bercaw, J. E., and Goldberg, K. I., “NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist,” *Organometallics*, vol. 29, May 2010, pp. 2176–2179.