HAL
open science

Étude physico-chimique des solutions de cellulose dans la N-Méthylmorpholine-N-Oxyde

Olga Biganska

To cite this version:

Olga Biganska. Étude physico-chimique des solutions de cellulose dans la N-Méthylmorpholine-N-Oxyde. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002. Français. NNT : 2002ENMP1098 . tel-00443727

HAL Id: tel-00443727

https://pastel.hal.science/tel-00443727

Submitted on 4 Jan 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE DES MINES
DE PARIS
Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Science et Génie des Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par
Olga BIGANSKA

le 12 décembre 2002

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SOLUTIONS DE CELLULOSE DANS LA N-METHYLMORPHOLINE-N-OXYDE

Directeur de thèse : Patrick NAVARD

Jury

M. Serge PEREZ	Président
M. Jean-Yves CAVAILLE	Rapporteur
M. Christian SCHUSTER	Rapporteur
M. Olivier BEDUE	Examinateur
M. Patrick NAVARD	Examinateur

REMERCIEMENTS

Mon travail de thèse a été réalisé au Centre de Mise en Forme des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris à Sophia Antipolis.

Je remercie de tout mon cœur tous ceux grâce à qui j'ai eu la chance et le plaisir de travailler trois années durant dans cet endroit magnifique.

J'adresse mes remerciements à Patrick Navard, mon directeur de thèse, qui m'a donné l'opportunité de travailler dans son groupe et qui s'est montré enthousiaste et toujours plein de nouvelles idées.

Je remercie les membres du jury, Messieurs Serge Pérez, Jean-Yves Cavaillé, Christian Schuster, Olivier Bédué et Patrick Navard, d'avoir accepté de juger mon travail et d'y avoir apporté leurs suggestions et remarques.

Je remercie également tous les représentants des entreprises et laboratoires – partenaires du projet. Ce fut un plaisir de travailler avec Olivier Bédué et Christophe Chevalier de Spontex, Bénédicte Goffin et Alain Jadin de Certech en Belgique. Je voudrais remercier tout particulièrement Messieurs Haio Harms et Heinrich Firgo de Lenzing en Autriche pour cette collaboration enrichissante et fructueuse, et Eduard Mülleder et Christian Schuster pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Je voudrais témoigner toute ma gratitude aux personnes qui, tout au long de ces trois années, m'ont soutenue ou m'ont aidée à mener à bien ce travail (j'espère que je n'oublie personne) : Tania Budtova, Evelyne Darque-Ceretti, Françoise Giulieri, Edith Peuvrel-Disdier, Anne-Marie Chaze, Noëlle Billon, Monique Repoux, Robert Combarieu, Roland Hainault, Michel Perrin, Bernard Monasse, Edmonde Pelous, Gabriel Monge et Christian Peiti. Un grand merci également à tous les informaticiens – membres du groupe EII, à toutes les secrétaires : Marie-Françoise, Viviane, Sylvie, Florence et Geneviève, à Brigitte et Sylvie de la bibliothèque et à Yvette de la reprographie. Je remercie tout particulièrement Patrick Coels pour sa gentillesse et sa compétence quant à la résolution de problèmes administratifs.

Je tiens à remercier tout particulièrement tous mes collègues pour les bons moments passés ensemble : Lucia, Johann, Gérard, Nicolas et Elise avec qui j'ai partagé mon bureau pendant plus ou moins longtemps, mais aussi Karine, Cédric, Eric, Vincent, Véronique, Sylvie, Daniela et tous les autres, la liste est trop longue...

SOMMAIRE

I. Introduction 3

I.1. Présentation du matériau : la cellulose .....

I.1.1 La structure de la cellulose .....

I.1.2 Les polymorphes de la cellulose .....

I.1.3 Principes de la fabrication des pâtes cellulosiques .....

I.1.4 Présentation des produits utilisés dans cette étude .....

I.2. La mise en forme de la cellulose .....

I.2.1 Les solvants de la cellulose .....

I.2.2 Applicabilité industrielle de différents solvants de la cellulose .....

I.2.2.1 Production de fibres et de films .....

I.2.2.2 Fabrication d'objets tridimensionnels, comme l'éponge .....

I.3. But du travail .....

II. Les mélanges N-méthylmorpholine-N-oxyde - eau .....

II.1. Etude bibliographique .....

II.1.1 Structure moléculaire de la NMMO et de ses hydrates .....

II.1.2 Diagramme de phases .....

II.2. Etude expérimentale des mélanges NMMO/eau .....

II.2.1 Préparation des échantillons et techniques expérimentales .....

II.2.2 Résultats et discussion .....

II.2.2.1 Diagramme de phases expérimental .....

II.2.2.2 Morphologies cristallines .....

II.3. Conclusions .....

III. Interactions de la cellulose avec les hydrates de la N-méthyl-morpholine-N-oxyde : gonflement et dissolution .....

III.1. Etude bibliographique .....

III.1.1 Dissolution .....

III.1.2 Etat des solutions de cellulose .....

III.1.3 Gonflement .....

III.2. Etude expérimentale du gonflement des fibres de cellulose dans les mélanges NMMO-eau .....

III.2.1 Matériaux et techniques expérimentales .....

III.2.2 Résultats et discussion .....

III.2.2.1 Comportement des fibres de cellulose dans les mélanges NMMO-eau avec une teneur en eau inférieure à 28% .....

III.2.2.2 Conclusion sur la dissolution et le gonflement dans des mélanges à teneur en eau inférieure à 28% en poids .....

III.2.2.3 Comportement des fibres de cellulose dans le mélange NMMO-eau à 28% d'eau .....

III.2.2.4 Comportement des fibres de cellulose dans les mélanges NMMO-eau avec une teneur en eau supérieure à 28% .....

III.2.2.5 Conclusion sur le gonflement dans les mélanges dilués .....

III.3. Conclusions .....

IV. Cristallisation des solutions cellulose-NMMO-eau .....

IV.1. Etude bibliographique .....

IV.2. Etude expérimentale .....

IV.2.1 Préparation des échantillons et techniques expérimentales .....

IV.2.2 Résultats et discussion .....

IV.2.2.1 Cinétique de cristallisation .....

IV.2.2.2 Morphologies des solutions cristallisées.....
IV.2.2.3 Etat de la cellulose dans les solutions. .....
IV.2.2.4 Morphologie et texture des solutions après l'extraction du solvant.....

IV.3. Conclusion .....

V. Régénération .....

V.1. Etude bibliographique .....
V.1.1 Précipitation de la cellulose à partir des solutions cellulose-NMMO-eau.....
V.1.2 Formation de structure lors de fabrication des fibres et des films par le procédé NMMO.....
V.1.2.1 Fibres.....
V.1.2.2 Modèles structuraux des fibres.....
V.1.2.3 Films.....
V.1.3 Formation de la structure dans les systèmes polymère / solvant / non-solvant pendant la précipitation.....
V.1.4 Diffusion .....

V.2. Etude expérimentale de la précipitation de la cellulose des solutions cellulose-NMMO-eau .....
V.2.1 Matériaux et méthodes expérimentales .....
V.2.1.1 Matériaux.....
V.2.1.2 Méthode de calcul du coefficient de diffusion. Adaptation aux système cellulose - NMMO - eau
V.2.2 Résultats et discussion.....
V.2.2.1 Cinétique de régénération et calcul des coefficients de diffusion.....
V.2.2.2 Conclusion sur la cinétique de régénération.....

CONCLUSION GENERALE .....

ANNEXE .....

Depuis longtemps déjà, la cellulose fait l'objet des multiples applications. Comme tous les polysaccharides, elle constitue une source abondante de nourriture, de matériaux et d'énergie. Afin de la mettre en forme, l'homme a appris à transformer la cellulose.

La température de fusion de la cellulose étant élevée, elle se dégrade bien avant la fusion. La dérivatisation ou la solubilisation sont les seuls moyens de sa mise en forme. La recherche de solvants efficaces et non toxiques est l'enjeu majeur des industries qui transforment la cellulose et en produisent des objets variés.

Le procédé Lyocell de fabrication de fibres cellulosiques basé sur l'utilisation d'un solvant puissant et non polluant, la N-méthylmorpholine-N-oxyde (NMMO), répond parfaitement aux nouvelles exigences et normes européennes. Les produits qui en sont issus possèdent des propriétés remarquables.

L'ancien procédé viscose de production de fibres, de films et d'objets tridimensionnels, bien que parfaitement maîtrisé et efficace, reste très polluant. Il pourrait être remplacé à terme.

L'idée de produire des objets tridimensionnels par le procédé NMMO a attiré l'attention de la commission européenne qui a accordé un financement à ce projet intitulé SPONGE.

Notre travail s'inscrit dans le cadre de cette entreprise. Le défi qui consiste en l'adaptation du procédé Lyocell à la fabrication des éponges a été relevé en étroite collaboration avec d'autres partenaires. Parmi eux, les entreprises française Spontex et autrichienne Lenzing ainsi que le laboratoire de recherche belge Certech et l'institut roumain Petru Poni.

Le manuscrit débute par un chapitre qui introduit la cellulose, matériau qui est la base de notre travail. Il expose brièvement les procédés de transformation et présente leurs avantages et leurs inconvénients. Le dernier paragraphe de l'Introduction décrit le but de notre étude qui est formulé en tenant compte des considérations énoncés. Les chapitres suivants traitent chacun d'un sujet particulier et permettent de donner des éléments de réponse aux problèmes évoqués par le projet.

I. Introduction

I.1. Présentation du matériau : la cellulose

Les polysaccharides sont les polymères organiques les plus abondants sur Terre. Près de 10^{12} tonnes de cellulose, d'amidon et d'autres biopolymères sont générés tous les ans par la photosynthèse tandis que la production annuelle des polymères dérivés des produits pétroliers est quatre à cinq fois plus faible. L'homme utilise 5 10^{8} tonnes de cellulose par an sous forme de bois, de papier, de textile, de plastiques etc.

La *cellulose* est le constituant essentiel des poils de coton, des fibres corticales du lin, du chanvre, de la ramie, de la membrane cellulaire des tous les végétaux. Sa teneur y varie entre 30% et 50%.

Outre la cellulose, on trouve dans les tissus végétaux entre 20% et 30% d'autres polysaccharides (hexosanes et pentosanes) groupés sous le nom d'*hémicelluloses*.

Le taux de la *lignine*, qui est un ensemble de substances macromoléculaires à corps cycliques riches en carbone, varie selon les espèces entre 15% et 30%.

Les tissus végétaux contiennent, en quantités faibles, d'autres substances : matières grasses, amidon, colorants, résines et cires. Leurs taux sont variables suivant les espèces.

Enfin, les tissus végétaux contiennent de l'eau, en quantité variable suivant l'époque et les conditions de stockage. Après séchage à l'étuve à 100°C, il reste à peu près 1% d'eau fortement liée aux constituants des tissus.

Naturellement, ce matériau fondamentalement important est étudié depuis longtemps. Les recherches sur la formation de la cellulose, son isolation et purification, ses propriétés, sa réactivité et son utilisation ont contribué à la compréhension de sa nature et de son comportement. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure cristalline et fibreuse n'est pas complètement résolue et continue à susciter des controverses.

I.1.1 La structure de la cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire composé d'unités anhydroglucopyranoses liées entre elles par des liaisons glycosidiques en β-1,4. La Figure I.1 présente sa structure moléculaire.

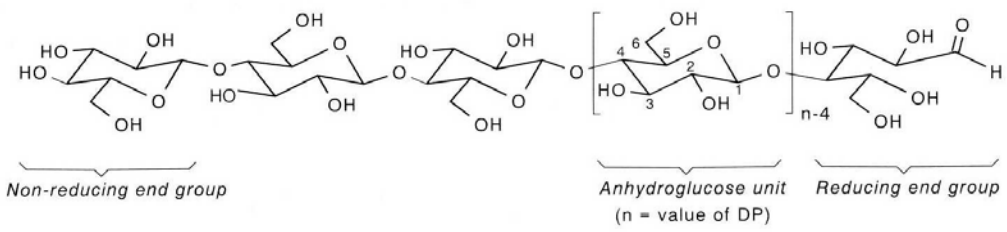


Figure I.1 Structure moléculaire de la cellulose.

Les chaînes de cellulose ont une forte tendance à s'agréger entre elles en raison de leur constitution chimique et de leur conformation spatiale. La base moléculaire est un réseau de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires. Grâce à leur position équatoriale, les groupes hydroxyles des chaînes cellulosiques sont placés tout au long de la molécule étirée. Cette position particulière les rend disponibles à la formation des liaisons hydrogènes. Ces liaisons poussent les chaînes à se regrouper formant ainsi des structures cristallines ordonnées. Les chaînes sont généralement plus longues que les zones cristallines, elles traversent donc plusieurs de ces zones, lesquelles, à leur tour, sont reliées par des régions désordonnées. Les liaisons hydrogènes inter-chaînes dans les zones cristallines sont fortes, donnant ainsi aux fibres une bonne ténacité et l'insolubilité dans la plupart de solvants. Elle protègent également la cellulose de fusion. Dans les zones moins ordonnées les chaînes sont plus disposées à se lier avec d'autres molécules, comme l'eau, par exemple.

L'arrangement cristallin de base est la microfibrille dont la taille peut varier de 2nm à 20nm selon l'espèce, elle est constituée d'un ensemble de chaînes cellulosiques associées d'une façon parallèle. Les microfibrilles s'associent pour donner des structures ordonnées de taille plus importante, les fibres. Ces dernières sont composées de plusieurs couches de microfibrilles orientées de manière unique qui dépend de l'origine de la cellulose (Figure I.2).

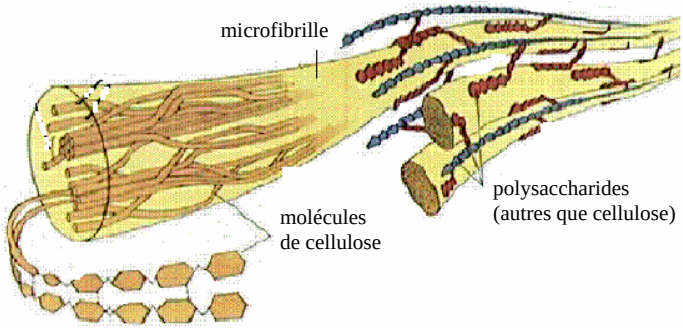


Figure I.2 Les niveaux d'organisation supramoléculaire de la cellulose du bois.

Les fibres naturelles non traitées présentent un degré de polymérisation (DP ou nombre de motifs anhydroglucose) atteignant plusieurs milliers d'unités. Le degré de polymérisation de la cellulose varie en fonction de son origine et de son prétraitement ; il peut être de 12000 pour une fibre de coton ou de 1000 pour la pâte de bois.

I.1.2 Les polymorphes de la cellulose

L'organisation des atomes en réseau cristallin peut se faire de différentes manières, conduisant à plusieurs polymorphes qui sont appelés cellulose I, II, III et IV.

La cellulose native est appelée cellulose I. Les dimensions de la maille élémentaire de cellulose native sont rassemblées dans l'ordre chronologique dans la publication récente de Zugenmaier [Zugenmaier, 2001]. Les études structurales basées sur l'utilisation des méthodes spectroscopiques ont révélé que les cellulose natives sont des celluloses composées de deux formes I_α et I_β [Atalla *et al*., 1984], la dernière étant thermodynamiquement plus stable. Ces formes possèdent une structure secondaire identique mais leur structure tertiaire est différente. Leur association reflète une tendance intrinsèque des molécules de cellulose à s'assembler

sous forme de fibrilles. L'état de l'association des formes I_α et I_β dans chaque cellulose native semble être spécifique à l'espèce dans laquelle il s'est formé [Atalla, 2000]. Les celluloses du bois et du coton possèdent principalement la forme I_β, alors que les organismes primitifs comme les bactéries produisent majoritairement de la cellulose I_α [Atalla *et al*., 1999].
En somme, les celluloses natives sont composées de deux formes distinctes mélangées d'une façon unique et en proportions qui sont propres à chaque espèce les produisant. La diversité des structures des celluloses natives est très importante car leur réactivité vis-à-vis des substances chimiques ou de l'action des enzymes dépend plus de l'état de cette association que de leur structure primaire.
Ainsi la cellulose I contient simultanément la forme I_α dont la maille triclinique a une chaîne, et la forme I_β dont la maille monoclinique a deux chaînes. Les deux formes I_α et I_β sont disposées d'une façon parallèle. La Figure I.3 présente le modèle de la structure cristalline de la cellulose I_β.

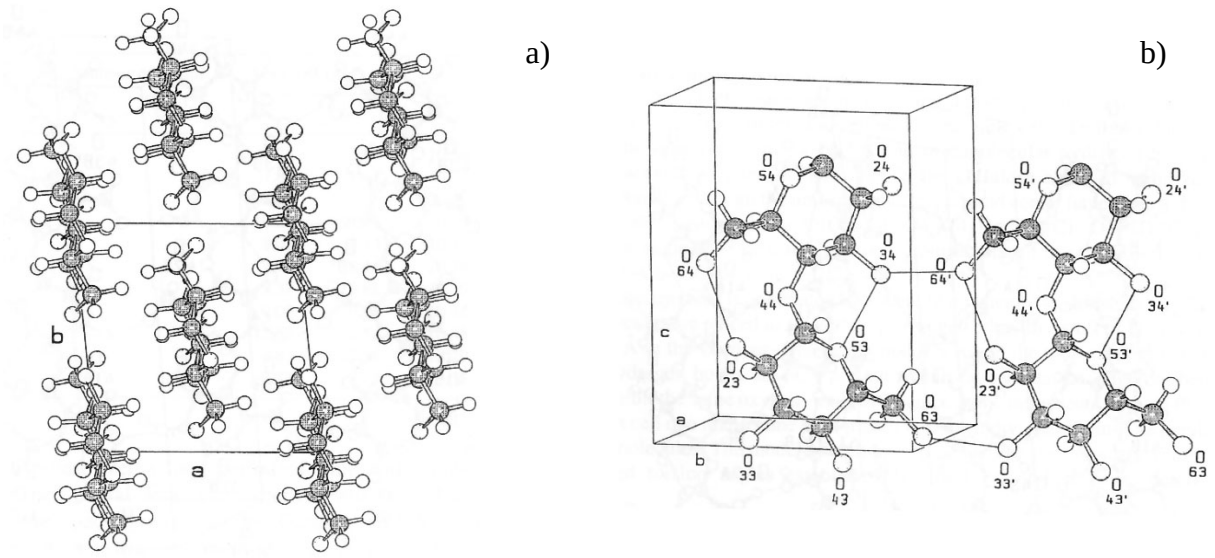


Figure I.3 Modèle de la cellulose I_β : a) projection perpendiculaire au plan ab et b) molécules dans le plan cristallographique (100) [Zugenmaier, 2001].

Lorsque la cellulose est mercerisée ou mise en solution et précipitée ensuite, une structure cristalline différente, appelée cellulose II, apparaît. Elle présente un arrangement antiparallèle dans la maille cristalline monoclinique à deux chaînes. Cet arrangement proposé dans les années 70 [Sarko *et al*., 1974], [Kolpack *et al*., 1976], [Stipanovic *et al*., 1976], a été confirmé récemment par les études de diffraction de neutrons [Langan *et al*., 1999], [Nishiyama *et al*., 2002]. La Figure I.4 présente le modèle de la structure de la cellulose II.

Puisque la cellulose II est formée à partir de la solution, le mécanisme de repliement des chaînes lors de la cristallisation fonctionne et l'arrangement antiparallèle des chaînes dans la cellulose II apparaît plus probable que celui de la cellulose I. De plus, le polymorphe II est énergétiquement plus stable que le polymorphe I. Ce sont les raisons pour lesquelles il est possible de convertir la cellulose I en cellulose II mais pas l'inverse [Sarko *et al*., 1974].

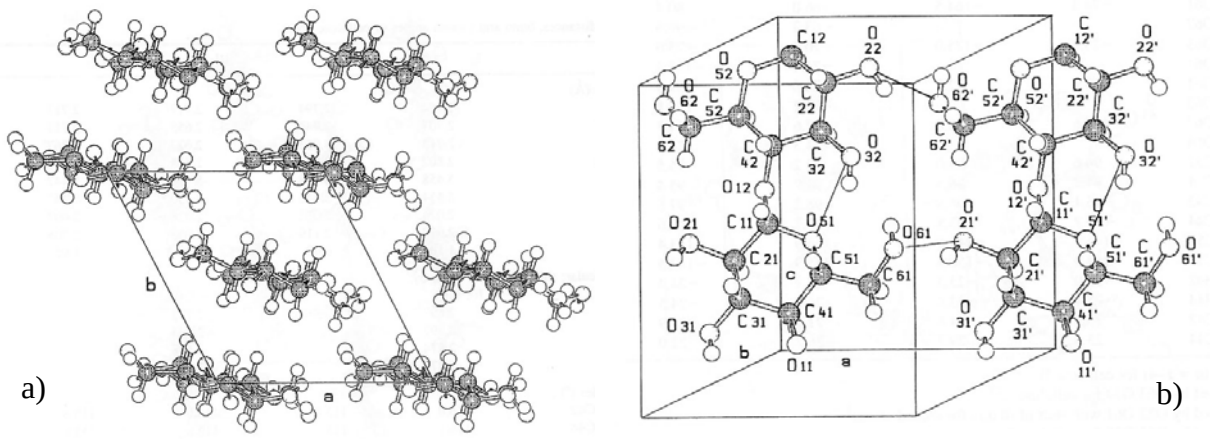


Figure I.4 Modèle de la cellulose II : a) projection perpendiculaire au plan ab et b) molécules dans le plan cristallographique (010) [Zugenmaier, 2001].

On trouvera ci-dessous (Figure I.5) les diffractogrammes aux rayons X des deux polymorphes de la cellulose (cellulose I et cellulose II).

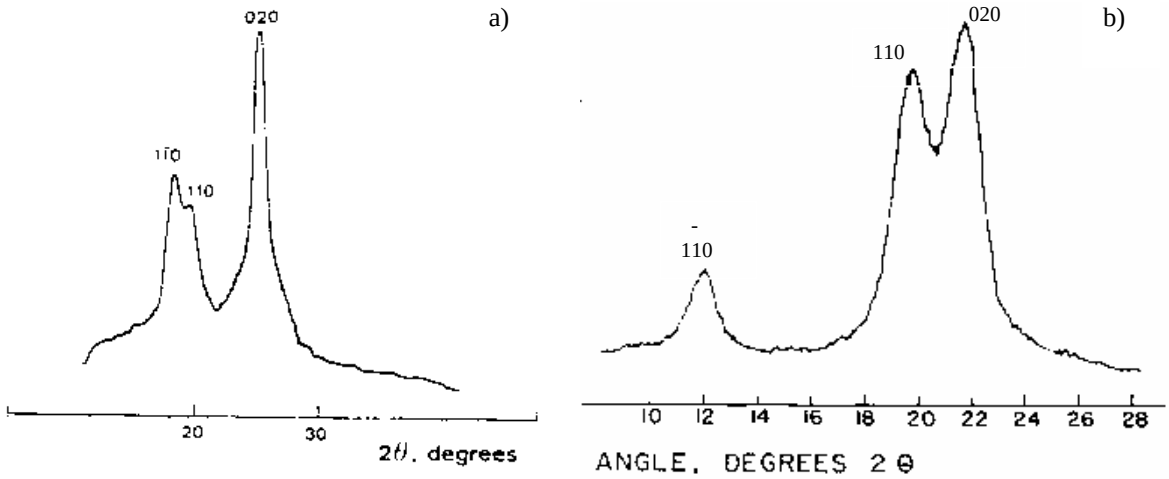


Figure I.5 Diffractogrammes aux rayons X de deux polymorphes de la cellulose : a) cellulose I [Chanzy et al., 1983] et b) cellulose II [Nelson et al., 1964].

Le traitement de la cellulose par l'ammoniaque liquide conduit à la formation d'un autre polymorphe, cellulose III. Ce procédé est réversible. Si le matériau initial est la cellulose native, le polymorphe obtenu est la cellulose III_1 dont l'arrangement des chaînes est parallèle, tandis que si on traite la cellulose II le polymorphe obtenu est la cellulose III_2 avec l'arrangement antiparallèle [Sarko *et al*., 1976]. Le travail récent de Wada [Wada *et al*., 2001] apporte de nouvelles données quant à la nature et la structure de la cellulose III_1. Selon l'auteur, la maille élémentaire contient une seule chaîne et son volume s'avère être deux fois plus petit que celui du modèle proposé par Sarko.
Au cours de la production de la cellulose régénérée à des températures élevées, on obtient une proportion de la cellulose IV. On note deux formes de ce polymorphe, les celluloses IV_1 et IV_2.

Le Tableau I.1 recense les dimensions des mailles élémentaires des principaux polymorphes de la cellulose [Zugenmaier, 2001].

Type	Nombre de chaînes	Maille (Å, °)					
		a	b	c	α	β	γ
I_α	1	6,74	5,93	10,36	117	113	81
I_β	2	7,85	8,27	10,38	90	90	96,3
II merc.	2	8,10	9,05	10,31	90	90	117,1
III_1	2	10,25	7,78	10,34	90	90	122,4
IV_1	2	8,03	8,13	10,34	90	90	90
IV_2	2	7,99	8,10	10,34	90	90	90

Tableau I.1 Paramètres des mailles cristallines des polymorphes de la cellulose [Zugenmaier, 2001].

Le polymorphisme et la morphologie de la cellulose précipitée à partir des solutions d'oxydes d'amine sous l'effet d'une diffusion de la vapeur d'eau s'avèrent dépendre de la température et du degré de polymérisation [Quinin, 1985]. Ainsi une température en dessous de 50°C favorise la cristallisation sous forme de cellulose II quel que soit le DP de celle-ci. En revanche, la morphologie de la cellulose cristallisée dont le degré de polymérisation est faible (DP=34) apparaît sous forme des bâtonnets, tandis que celle dont le DP est égal à 2000 présente de longues fibrilles entremêlées. Lorsque la cristallisation a lieu à des températures plus élevées, le polymorphe IV_2 apparaît. Son taux augmente avec la température pour un DP donné et diminue quand le DP augmente pour une température donnée.

I.1.3 Principes de la fabrication des pâtes cellulosiques

La fabrication de la pâte consiste à travailler le bois pour obtenir une suspension de fibres de cellulose individualisées ayant les meilleures caractéristiques morphologiques, optiques et mécaniques possibles. Les pâtes se distinguent par les techniques qui sont utilisées pour obtenir la fibre brute à partir du bois [Chêne *et al*., 1967] :

- *les pâtes mécaniques*

Le bois est râpé dans d'immenses meules, les « défibreurs », qui arrachent les fibres. L'utilisation de vapeur, de pressions élevées et/ou d'agents chimiques permettent d'obtenir des pâtes de caractéristiques différentes : pâtes thermo-mécaniques ou pâtes chimico-thermo-mécaniques. Ces pâtes sont appelées pâtes à haut rendement. Elles ont besoin d'être classées (tri des fibres), épurées (élimination des impuretés) et généralement blanchies suivant leur utilisation. Elles entrent dans la composition du papier journal, du papier pour magazines, et à moindre échelle dans celle des papiers à usage graphique (édition, bureau, écriture, enveloppe, affiche, imprimante), du carton, des papiers sanitaires et domestiques.

- *les pâtes chimiques*

Deux grands types de pâtes existent selon le produit chimique utilisé :

- le procédé *alcalin* au sulfate (on parle aussi de procédé kraft), ou à la soude
- le procédé *acide* au bisulfite.

Ces procédés s'adaptent aux feuillus et aux résineux. Le principe consiste à cuire les copeaux dans un réacteur chimique appelé lessiveur, avec une "liqueur blanche", liquide constitué des agents chimiques. Cette cuisson se fait à chaud, de 130°C à 180°C, sous pression pendant 2 à 5 heures suivant l'essence du bois. Après ce traitement, les copeaux obtenus sont en suspension dans la liqueur noire, liquide contenant les produits chimiques et la lignine dissoute. Par un mécanisme de défibrage, les fibres sortent individualisées et souples. Il reste à procéder aux étapes de lavage, épuration et éventuellement blanchiment.

Les caractéristiques des pâtes obtenues par un procédé alcalin (cuisson courte de 2 h) sont une bonne résistance mécanique, un bon indice d'éclatement et de déchirure et une bonne longueur de rupture. Elles sont, en revanche, difficiles à blanchir. Elles sont utilisées dans l'emballage ou pour les papiers impression-écriture après le blanchiment.

Le procédé acide (cuisson longue de 5 h) confère aux pâtes des caractéristiques mécaniques plus faibles surtout en déchirure. Elles sont plus claires, se raffinent plus vite et se blanchissent plus facilement sans chlore. Cependant, pour des raisons environnementales, elles ne sont presque plus utilisées, sauf pour les papier très raffinés ou encore pour les ouates de cellulose car elles apportent souplesse, douceur et possèdent des qualités d'absorption.

- *les pâtes mi-chimiques*

Les fibres sont obtenues à partir du bois par un traitement chimique modéré, complété par un traitement mécanique.

Ces pâtes sont assez peu utilisées en réalité, on les retrouve essentiellement en cannelure, car les fibres sont individualisées et ont gardé un peu de lignine ce qui les rigidifie et leur donne une qualité de résistance à la compression. Il existe également d'autres pâtes, comme les pâtes textiles (lin, chanvre, coton) utilisées pour les papiers cigarette, billets de banque et papiers de longue conservation. Elles ont d'excellentes qualités mécaniques et résistent à l'usure et au vieillissement.

I.1.4 Présentation des produits utilisés dans cette étude

La matière pour la préparation des pâtes cellulosiques est issue d'espèces biologiques différentes et subit des traitements différents, comme nous l'avons mentionné plus haut. Nous allons décrire brièvement les pâtes utilisées pour la préparation des solutions qui feront l'objet de cette étude.

Pour la préparation des pâtes Viscokraft, un mélange constitué de bois de différentes espèces est cuit dans une solution de sulfure de sodium et de soude après une hydrolyse à la vapeur. La matière première pour la préparation de la pâte Buckeye est le bois de pin ; celle utilisée pour la préparation de la pâte Bacell est le bois d'eucalyptus qui contient en grande quantité des fibres courtes favorisant ainsi une grande surface de contact et une bonne réactivité. Comme dans le premier cas, après un prétraitement d'hydrolyse à la vapeur, la cuisson

s'effectue dans une solution de sulfure de sodium et de soude. La pâte Borregaard est préparée à partir du bois de sapin par le procédé acide au bisulfite de calcium. La pâte Bacell est blanchie à l'aide d'ozone, sans utilisation du chlore et de chlorides organiques. C'est un pas important vers un procédé non polluant et non toxique, essentiel dans les domaines de médecine et de l'industrie d'hygiène. Les autres pâtes sont blanchies par bioxyde de chlore.

Les analyses des pâtes de cellulose utilisées par la suite pour la préparation des solutions dans la N-méthylmorpholine-N-oxyde ont été effectuées dans le laboratoire du département R&D de l'entreprise Lenzing, Autriche. Le Tableau I.2 rassemble les données caractéristiques de ces pâtes :

- masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), sensible aux faibles masses ;
- masse moléculaire moyenne en poids (Mw), sensible aux fortes masses ;
- masse moléculaire moyenne en z (Mz), sensible aux très fortes masses ;
- degré de polymérisation moyen en poids (DP) ;
- taux de cristallinité ;
- viscosité intrinsèque.

	Viscokraft HV	**Viscokraft LV5**	**Bacell 400**	**Bacell**	**Borregaard LV**	**Buckeye VFC**
Mn (x1000)	77,4	44,2	53,0	40,4	50	51,7
Mw (x1000)	226,3	90,2	155,0	98,2	207	105,2
Mz (x1000)	468,9	158,0	410,5	206,9	619,9	186,7
DP<50	1,1	1,6	1,5	2,3	2,6	1
DP<200	7,8	18,5	14,3	21,8	15,8	14,6
DP>2000	21	2	10,8	4	18	3,5
Taux de cristallinité [%]	53	55	51	47	46	43
Viscosité intrinsèque [ml/g]	594	285	399	287	410	317

Tableau I.2 Caractéristiques de différents types de la cellulose.

La distribution des masses molaires, déterminée par la chromatographie d'exclusion de taille est présentée sur la Figure I.6. Le taux de cristallinité a été déterminé par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. La solution de cuprièthylènediamine a été utlisée pour les mesures de la viscosité intrinsèque.

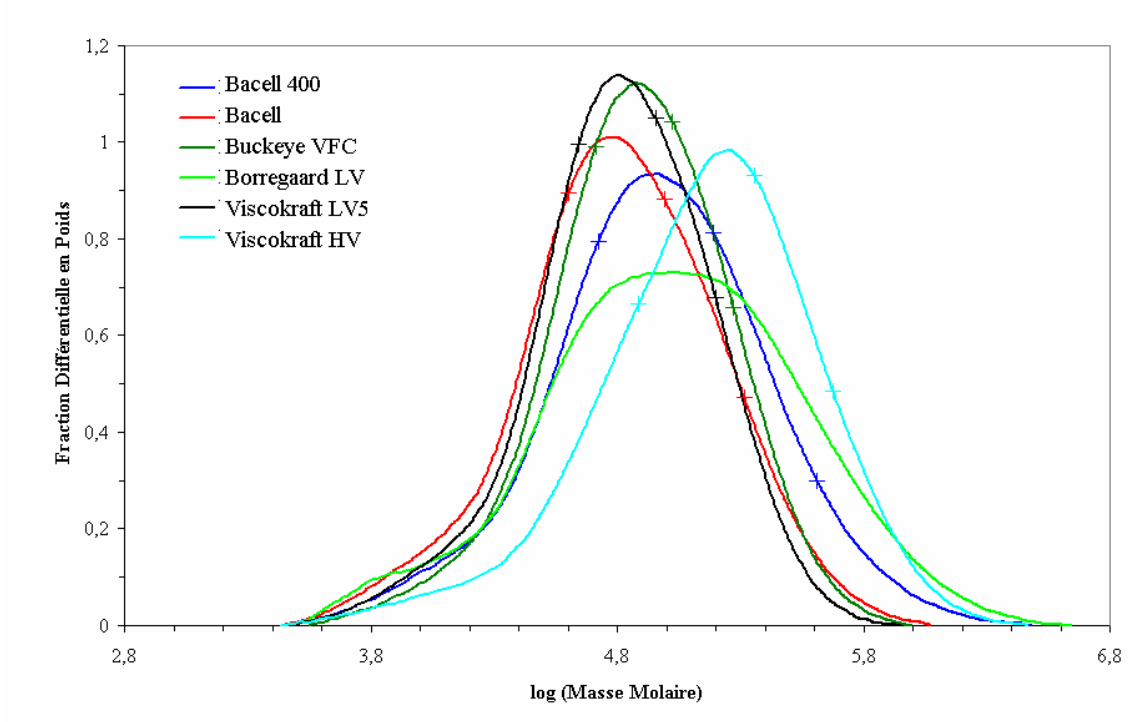


Figure I.6 Distribution de masses molaires de différentes celluloses.

I.2. La mise en forme de la cellulose

I.2.1 Les solvants de la cellulose

La cellulose n'est pas un polymère thermoplastique, il est donc impossible de la mettre en forme par la fusion. La dissolution de la cellulose est un problème complexe ; la pénétration d'un solvant ne peut se faire que par la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires. La voie de la dissolution a donc été problématique jusqu'à les années 1950 car seul l'hydroxyde de cuprammonium a été largement utilisé à cette époque. Le spectre des solvants de la cellulose a été considérablement élargi pendant la décennie qui a suivie. Par la suite, la recherche des procédés alternatifs de fabrication de fibres a conduit à la découverte d'un grand nombre de substances susceptibles de fournir de nouveaux solvants de la cellulose.

Du point de vue de la chimie organique leur classification se réfère aux deux catégories : les solvant qui dissolvent la cellulose sans dérivatisation et ceux qui conduisent à la formation des dérivés cellulosiques [Klemm *et al.*, 1998]. Ces solvants peuvent également être classés selon le comportement de la cellulose en leur présence : complexation de la cellulose, formation d'un dérivé de la cellulose, action de la cellulose comme une base, action de la cellulose comme un acide [Turbak *et al.*, 1977].

Les complexes de cuivre tels que l'hydroxyde de cuprammonium et de la cupriéthylènediamine, les complexes de cadmium tel que le cadoxène peuvent être utilisés

comme solvants de la cellulose. Ces systèmes appartiennent à la classe des solvants où la cellulose forme un complexe avec l'ion du métal. Ce mécanisme est décrit en détail dans le travail de Jayme [Jayme, 1971].

L'estérification de la cellulose mène à la formation de différents dérivés tels que les acétates et les nitrates de le cellulose. Les acétates de cellulose sont stables jusqu'à 150°C. Le seul ester dérivé d'acide minéral qui est préparé et utilisé industriellement est la nitrocellulose.
La cellulose, par éthérification de ses groupes hydroxyles, peut conduire à différents types d'éthers oxydes. Les éthers commercialisés tels que méthylcellulose, éthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, carboxyméthylcellulose etc., ont été développés afin d'être utilisés en solutions aqueuses ou en solutions des solvants organiques.
Les dérivés avec le peroxyde d'azote, l'urée et le paraformaldéhyde sont instables.

La cellulose agissant comme une base est soluble dans les acides nitrique, sulfurique ou phosphorique. Certains acides de Lewis (solutions aqueuses de sels métalliques) tels que le chlorure de zinc ou le perchlorate de béryllium dissolvent également la cellulose. Le faible intérêt provoqué par ces solvants est dû, d'une part, à la dégradation de la cellulose qu'ils entraînent et, d'autre part, à leur instabilité en vue de la récupération et du recyclage.

L'action des bases minérales fortes en solution aqueuse (mercerisation) sur la cellulose conduit à la formation d'alcali-cellulose, composés très résistants.
La cellulose peut être dissoute dans les solutions aqueuses de certaines bases minérales fortes, telles que l'hydroxyde de lithium ou de sodium. Toutefois le pouvoir de ces solvant est faible et ceci limite leur intérêt commercial.
Les oxydes d'amines tertiaires peuvent également procurer des solvants de la cellulose.

Pour devenir une base pour un nouveau procédé industriel, un solvant doit satisfaire à plusieurs exigences. Il doit pouvoir conduire à l'obtention d'une solution de concentration élevée en un minimum d'étapes, ne pas dégrader la cellulose, pouvoir être utilisé à des températures modérées (70°C – 100°C) ; il doit pouvoir être récupéré efficacement (>90%) et recyclé. La cellulose doit pouvoir être entièrement régénérée, le solvant doit être non-toxique, d'un coût peu élevé et son impact sur l'environnement doit être minimal.
Les nouveaux solvants de la cellulose sont recherchés à cause des inconvénients que présentent les procédés viscose, carbamate et cuprammonium.

I.2.2 Applicabilité industrielle de différents solvants de la cellulose

I.2.2.1 Production de fibres et de films

- *procédé viscose*

Le produit le plus répandu est la viscose standard. Grâce à la découverte par Croos, Bevan et Beadley en 1892 du procédé xanthogène qui permet d'obtenir par filage des fibres de viscose, les premières applications industrielles ont lieu dès 1896. La production est réalisée en trois étapes principales : réalisation de la solution de filage, filage et traitement des filaments.

Au départ, des feuilles de pâte de bois sont trempées dans une solution de soude caustique, puis après brassage et maturation, l'adjonction de sulfure de carbone (CS_2) à l'alcali cellulose permet d'obtenir la réaction de xanthation. Le produit, qui est une dispersion aqueuse de xanthate sodique appelé « viscose », après d'autres opérations dont la filtration, passe au filage. La coagulation a lieu en milieu humide dans un bain contenant de l'acide sulfurique, des sulfates de sodium et de zinc. Les filaments sont ensuite étirés, rincés, frisés et ensimés avant d'être bobinés ou transformés en fibres de longueur spécifique.

La régénération des solutions de viscose, sous forme de couche mince continue, conduit à la formation de pellicules transparentes. Le filage de ces films connus sous la marque de « cellophane » est fait en continu. La solution de viscose s'écoule sous forme d'une lame à travers une fente. Cette lame est coagulée dans un bain d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, puis la pellicule formée passe sur une série de rouleaux qui la conduisent successivement dans les bains de purification. La pellicule est ensuite plastifiée par le passage dans un bain contenant une solution de glycol ou de glycérine et, pour finir, elle est séchée.

La nécessité du traitement de l'air et de l'eau pollués montrent les aspects économiques et écologiques défavorables de ce procédé. Des procédés alternatifs ont été recherchés afin de répondre aux exigences économiques et environnementales. Il s'agit entre autres de [Berger, 1994] :

- *procédé carbamate*

Le procédé carbamate consiste en préparation de la pâte et son imprégnation dans l'urée dissoute dans l'ammonium liquide suivie de la formation de carbamate à 130°C. Le carbamate est ensuite dissout dans la soude, cette solution est filée et coagulée dans un bain acide contenant de l'alcool. Ce procédé dont la technologie est proche de celle du procédé viscose présente en plus l'avantage de ne pas utiliser le sulfure de carbone. Néanmoins, la production n'a jamais atteint l'échelle industrielle.

- *procédé Li/DMAC*

Des recherches scientifiques et les essais sur le procédé de la mise en forme de la cellulose en utilisant le système chlorure de lithium/dimethylacétamide ont été menés. Ce procédé a été écarté à cause des problèmes liés à la nécessité de l'activation de la cellulose et à la toxicité assez élevée du dimethylacétamide.

- *procédé soude*

La mise en forme de la cellulose à travers sa dissolution dans la solution aqueuse de soude a fait objet d'études récentes. La dissolution de la pâte à 4°C est suivie de filage de la solution et de sa coagulation dans un bain d'acide sulfurique à 5-15°C (la gélification se produit pour les températures supérieures). Malheureusement les résultats des tests pratiqués sur les fibres se sont avérés insatisfaisants.

- *procédé NMMO*

Jusqu'à ce jour, les oxydes d'amines tertiaires sont les nouveaux solvants de la cellulose les plus prometteurs, parce qu'ils ont un pouvoir solvant très fort et sont peu toxiques. Les fibres Lyocell (produit par Lenzing AG) ou Tencel (produit par Courtaulds) sont réalisées en

utilisant un solvant organique recyclable – la N-methylmorpholine-N-oxyde (NMMO), ce qui présente un avantage indéniable sur le plan environnemental. La cellulose, sous forme d'une pâte de bois, est malaxée avec une solution aqueuse de NMMO. Un antioxydant est ajouté afin d'empêcher la dégradation du solvant et la réduction du DP de la cellulose. Une partie de l'eau est enlevée sous vide afin d'atteindre la dissolution. La solution constituée de 8-20% de cellulose, de 75-80% de la NMMO et de 5-12% d'eau est filtrée et passée dans une filière. Le filage a lieu à des températures entre 80°C et 120°C. Les fibres sont étirées dans l'air et plongées dans un bain de précipitation. Ensuite, elles sont lavées, séchées, coupées et emballées. Le solvant dilué dans l'eau de lavage est récupéré et purifié. Près de 100% du solvant sont recyclés. Ce procédé appelé « dry jet - wet spinning » est représenté schématiquement sur la Figure I.7. En général, chacune des étapes du procédé ainsi que l'état de la solution et sa composition offrent la possibilité de varier la structure finale des fibres et leurs propriétés. Néanmoins, l'ajustement des propriétés des fibres dans une gamme très large est rendu difficile compte tenu du temps très court durant lequel la structure est formée.

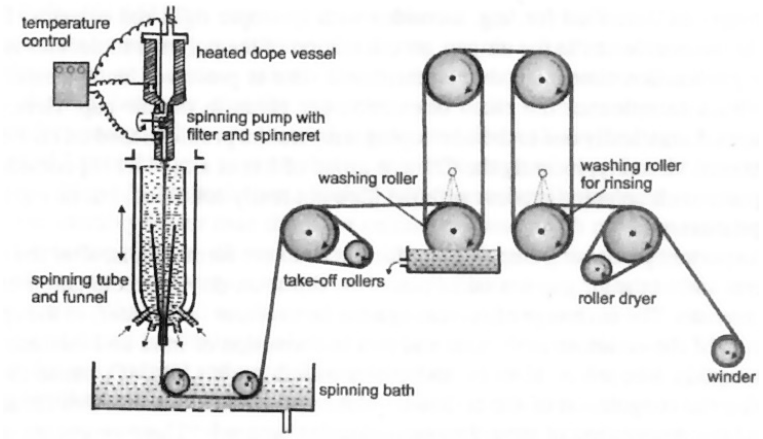


Figure I.7 Schéma du procédé de filage des fibres à partir des solutions de la cellulose dans la NMMO [Fink et al., 2001].

Les propriétés de ces fibres sont assez différentes de celles des autres fibres cellulosiques. Leur contrainte à la rupture est plus élevée et leur allongement à la rupture est plus faible comparé à la viscose, elles ont des modules élastiques (à sec et en milieu humide) plus élevés et leur pouvoir absorbant est grand. La fibrillation qui apparaît dans certaines conditions, présente un grand avantage pour certains marchés, permettant l'augmentation de la tenue dimensionnelle et du pouvoir absorbant, mais peut être un problème dans les textiles où elle confère un aspect crépu [Mortimer, 1995].

Le principe de fabrication de films à partir des solutions de cellulose dans la NMMO est représenté sur la Figure I.8. La solution dont la température est de 80°C – 100°C est véhiculée par une extrudeuse vers une fente circulaire. La solution visqueuse et élastique passe, sous forme d'un tube, dans l'air et entre ensuite dans le bain coagulant. Dans l'air on procède à l'étirage et au gonflage de ce tube. Le bain coagulant peut être de nature différente à l'intérieur et à l'extérieur du tube, ce qui confère une structure asymétrique au film. Comme dans le cas de filage des fibres, le contrôle des propriétés du film s'effectue par le choix des paramètres adéquats.

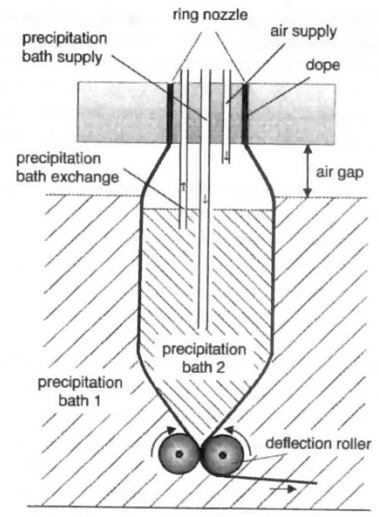


Figure I.8 Schéma de fabrication des films à partir des solutions de cellulose dans la NMMO par le procédé soufflage-extrusion [Fink et al., 2001].

Les propriétés mécaniques des films fabriqués par ce procédé égalent et même dépassent celles du cellophane. L'avantage supplémentaire du procédé est la possibilité de fabrication de films dont l'épaisseur varie entre 5 et 100µm tandis que dans le cas du cellophane issu du procédé viscose, cette gamme est beaucoup plus étroite (de 20 à 40µm).

Ce nouveau procédé ouvre également de nouvelles perspectives dans la fabrication d'autres produits tels que les membranes, capsules ou éponges.

I.2.2.2 Fabrication d'objets tridimensionnels, comme l'éponge

Les éponges sont constituées de cellulose régénérée comportant de nombreux pores de différents diamètres. La première étape de fabrication des éponges par le procédé viscose consiste à solubiliser la cellulose de façon à pouvoir la transformer aisément par la suite. Pour ce faire, la cellulose est imprégnée par la soude dans le but de la rendre plus accessible à d'autres réactifs, comme le sulfure de carbone. Après une à quatre heures, à la température entre 20°C et 40°C, on forme le xanthate de cellulose qui va à son tour, être solubilisé dans une solution de soude faiblement concentrée qui conduit à la formation de la viscose. On ajoute alors un agent de renfort (fibres de coton, lin ou sisal) afin d'améliorer les propriétés mécaniques finales de l'éponge. Un mûrissement, qui consiste à laisser reposer la viscose pendant une durée de 48 heures, entraîne une homogénéisation des mélanges et provoque l'aptitude à la coagulation de la viscose. On ajoute ensuite des cristaux de sulfate de sodium qui jouent le rôle de porophore et confèrent une structure alvéolaire à l'éponge. La pâte introduite dans les moules subit alors la coagulation électrique ou par vapeur, étape qui donne la cellulose régénérée. Les étapes suivantes sont le lavage, le séchage, la plastification et le conditionnement du produit fini. A ce jour le procédé viscose est le seul moyen fiable de fabrication d'éponges cellulosiques. Bien qu'à l'heure actuelle les rejets polluants sont minimisés, de nouveaux procédés de fabrication d'éponges sans la modification chimique de la cellulose doivent être envisagés.

La solution, pour satisfaire la demande croissante de la part de consommateurs restreinte par l'impossibilité d'améliorer le procédé viscose, serait d'adapter le nouveau procédé NMMO de fabrication de fibres à la production des objets tridimensionnels. Le savoir-faire acquis dans la mise en forme de la cellulose par le procédé NMMO se situe dans les domaines de la dissolution de cellulose, du filage et du recyclage de la NMMO. L'adaptation de ce procédé à la production des éponges implique la recherche dans les domaines de préparation des échantillons tridimensionnels poreux, de la régénération de ces blocs et du recyclage du solvant en présence des additifs et du porophore.

I.3. But du travail

Les objectifs de ce travail qui s'inscrit dans le cadre d'un Projet Européen visant l'adaptation de la technologie NMMO de filage à la fabrication d'éponges, sont multiples.

Il s'agit, tout d'abord, d'approfondir l'état de connaissances sur le solvant, la N-methylmorpholine-N-oxyde. En effet, il intervient dans toutes les étapes de la mise en forme de la cellulose : il est solvant quand sa teneur en eau est faible et non-solvant quand sa teneur en eau est élevée. Il est important alors de tracer son diagramme de phases complet.

La seconde étape consiste à étudier le gonflement et la dissolution des fibres de cellulose dans les mélanges NMMO-eau dont la teneur en eau les rend solvants ou non-solvants. Le but de cette étude est de comparer le comportement des fibres de celluloses natives de différentes origines et des fibres de cellulose régénérée issues de différentes procédés lors des deux étapes de la mise en forme de la cellulose : la dissolution et la régénération.

La suite est consacrée à l'exploration de la cinétique de cristallisation des solutions cellulose-NMMO-eau et des morphologies des solutions cristallisées. Cette étude a pour objectif d'éclaircir la nature des espèces cristallisables et de quantifier la vitesse de cristallisation des solutions en fonction de divers paramètres.

La dernière partie à pour objet l'étude de la régénération de la cellulose. Les mécanismes qui régissent la régénération des solutions cellulose-NMMO-eau ne sont pas bien connus. La cinétique de régénération et les morphologies des solutions régénérées sont évaluées en fonction de nombreux paramètres des solutions et du bain afin de choisir les meilleures conditions pour la création et le maintien d'une structure alvéolaire stable.

Références

[Atalla *et al*., 1984]	Atalla RH, Vanderhart DL *Science* 223 (1984) 283
[Atalla *et al*., 1999]	Atalla RH, Vanderhart DL *Solid state nuclear magnetic resonance* 15 (1999) 1
[Atalla, 2000]	Atalla RH *Lenzinger Berichte* 79 (2000) 5
[Berger, 1994]	Berger W *Lenzinger Berichte* 9 (1994)11
[Chanzy *et al*., 1983]	Chanzy H, Noe P, Paillet M, Smith P *Journal of Applied Polymer Science : Applied Polymer Symposium* 37 (1983) 239
[Chêne *et al*., 1967]	Chêne M, Drisch N La cellulose Presses Universitaires de France (1967)
[Fink *et al*., 2001]	Fink H-P, Weigel P, Purz HJ, Ganster J *Progress in Polymer Science* 26 (2001) 1473
[Jayme et al., 1971]	Jayme G Cellulose and Cellulose Derivatives N.M. Bikales and L. Segal, Eds., Intersience, New-York (1971)
[Kolpack *et al*., 1976]	Kolpack JF, Blackwell J *Macromolecules* 9 (1976) 273
[Klemm *et al*., 1998]	Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W Comprehensive Cellulose Chemistry, VolumeI WILEY-VCH, Weinheim, Germany (1998)
[Langan *et al*., 1999]	Langan P, Nishiyama Y, Chanzy H *Journal of American Chemical Society* 121 (1999) 9940
[Mortimer, 1995]	Mortimer SA Thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble (1995) Etude de la structuration des fibres Lyocell
[Nelson *et al*., 1964]	Nelson ML, O'Connor RT *Journal of Applied Polymer Science* 8 (1964) 1325

[Nishiyama *et al*., 2002]	Nishiyama Y, Chanzy H, Langan P *Polymer Preprints* 43 (2002) 175
[Quenin, 1985]	Quenin I Thèse de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1985) Précipitation de la cellulose à partir des solutions dans les oxydes d'amines tertiaires : application au filage
[Sarko *et al*., 1974]	Sarko A, Muggli R *Macromolecules* 7 (1974) 486
[Sarko *et al*., 1976]	Sarko A, Southwick J, Hayashi J *Macromolecules* 9 (1976) 857
[Schurz *et al*., 1994]	Schurz J, Lenz J *Macromolecular Symposia* 83 (1994) 273
[Stipanovic et al., 1976]	Stipanovic AJ, Sarko A *Macromolecules* 9 (1976) 851
[Turbak *et al*., 1977]	Turbak AF, Hammer RB, Davies RE and Portnoy NA *American Chemical Society Symposium Series* 58 (1997) 12
[Zugenmaier, 2001]	Zugenmaier P *Progress in Polymer Science* 26 (2001) 1337

II. Les mélanges N-méthylmorpholine-N-oxyde - eau

Les mélanges NMMO-eau sont des solvants directs de la cellulose quand leur teneur en eau n'excède pas une molécule d'eau par molécule de la NMMO. Puisque ces mélanges peuvent, soit dissoudre la cellulose soit seulement la faire gonfler quand la teneur en eau augmente, il semble indispensable de connaître le diagramme de phases du système NMMO-eau. De plus, lors de la fabrication industrielle des fibres et des films à partir des solutions de cellulose dans la NMMO par le procédé appelé Lyocell, la cellulose est d'abord dissoute dans un mélange NMMO-eau concentré, puis précipitée et lavée à l'eau. Durant cette mise en forme la teneur en eau des mélanges varie ; de très faible lors de la dissolution, elle passe à très importante lors de la régénération.

L'objet de ce chapitre est donc l'étude des mélanges NMMO-eau et la construction d'un diagramme de phases dans toute la gamme des concentrations.

Dans la première partie, nous examinerons l'état des connaissances actuelles sur ce thème. Nous présenterons la structure cristalline de la NMMO et de ses hydrates connus, ainsi que les diagrammes de phases existants du système NMMO-eau qui sont limités dans la gamme de concentrations où celui-ci est solvant de la cellulose. Dans la deuxième partie nous nous pencherons sur la zone où la composition d'un des hydrates de la NMMO est controversée. Nous tenterons ensuite d'explorer la zone de fortes teneurs en eau, jusqu'alors ignorée, afin d'étendre le diagramme de phases dans toute la gamme des concentrations.

II.1. Etude bibliographique

II.1.1 Structure moléculaire de la NMMO et de ses hydrates

Parmi les nouveaux solvants expérimentés, les oxydes d'amines ont suscité un intérêt particulier. C'est en 1939 que Granaecher et Sallmann ont démontré que certains oxydes d'amines tertiaires peuvent être des solvants de la cellulose [Granaecher *et al*., 1939]. Ils ont également établi les conditions chimiques et physiques indispensables aux substances pour être solvants de la cellulose. En 1969, Johnson a approfondi cette étude et a défini une nouvelle structure des oxydes d'amines pouvant être solvants de la cellulose [Johnson, 1969]. Dix ans plus tard Franks et Varga [Franks *et al*., 1979] ont étudié de nouveau la gamme des solvant potentiels et ont proposé des critères généraux des propriétés de dissolution :

- les oxydes d'amine doivent être des oxydes d'amine tertiaire ;
- les oxydes d'amine doivent avoir une structure cyclique (à l'exception de deux substances) ;
- la dimension de la partie cyclique de la molécule d'oxyde d'amine doit être inférieure à 5,15Å, c'est à dire à la longueur d'un motif anhydroglucose ;
- les oxydes d'amine doivent posséder un moment dipolaire d'au moins 4,5 Debeye, capable de rompre les liaisons hydrogène interchaînes contenues dans la structure de la cellulose ;
- la structure de la molécule doit correspondre à l'une des deux structures schématisées sur la Figure II.1.

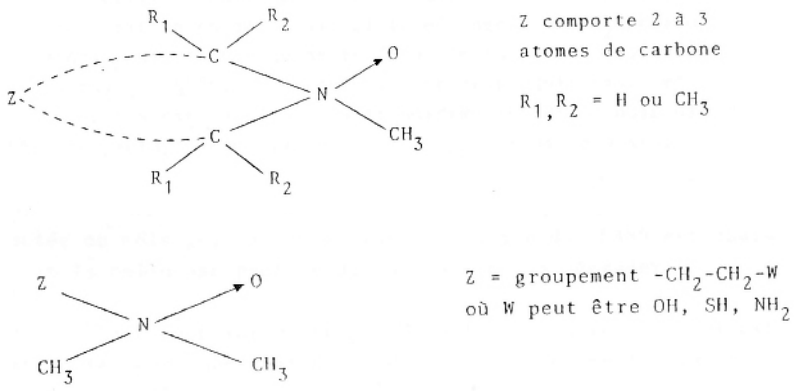


Figure II.1 Structures possibles de la molécule d'oxyde d'amine tertiaire capable d'être le solvant de la cellulose [Franks et al., 1979].

La N-methylmorpholine-N-oxyde (NMMO) a été choisie pour le procédé de la mise en forme de la cellulose car elle correspond à tous ces critères. Elle manifeste un très bon pouvoir solvant, une faible toxicité et la dissolution de la cellulose n'est pas suivie de formation d'un dérivé. Un autre avantage du procédé de dissolution de la cellulose dans la NMMO est l'absence de la dépendance du type de la pâte cellulosique. Aujourd'hui, c'est le seul solvant à être utilisé d'une façon industrielle. C'est pour cette raison que de nombreuses études du solvant ont été entreprises depuis les années 80 [Gagnaire *et al*., 1980], [Navard *et al*., 1981], [Maia *et al*., 1981], [Maia *et al*., 1982], [Nawrot, 1982], [Chanzy *et al*., 1982], [Maï *et al*., 1982], [Platonov *et al*., 1983], [Belousova *et al*., 1986], [Kast *et al*., 1998], [Kim *et al*., 2001].

La conformation de la molécule de NMMO en forme de chaise quasi parfaite, les groupements N-oxyde-N-methyl adoptant une conformation axiale-équatoriale, a été proposé par Maia, Peguy et Perez [Maia *et al*., 1981]. Elle est présentée schématiquement sur la Figure II.2. Les auteurs ont calculé la longueur de la liaison polaire N→O (1,389 Å), les distances pour les liaisons N-CH_3 et les valeurs des angles polaires. Il a été montré que l'oxygène du groupe N-O est capable de créer une ou deux liaisons hydrogène avec des substances comportant des fonctions hydroxyles telles que l'eau et les alcools [Maia *et al*., 1982], [Chanzy *et al*., 1982]. La forme anhydre de la NMMO présente un arrangement structural dans lequel les molécules voisines sont disposées de façon à avoir leurs liaisons N-O antiparallèles les unes par rapport aux autres (Figure II.3). Dans la forme monohydratée (13,3% d'eau en poids) l'arrangement se caractérise par une structuration unidimensionnelle où chaque molécule d'eau interagit via une liaison hydrogène avec une molécule de NMMO. Les molécules d'eau sont liées entre elles par les liaisons hydrogène et ce type d'arrangement se propage selon l'un des axes de la maille cristalline (Figure II.4a).

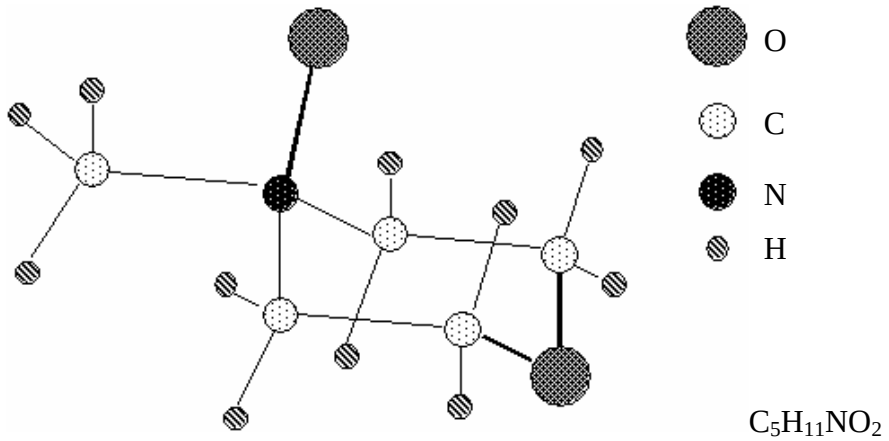


Figure II.2 Configuration de la molécule de la N-méthylmorpholine-N-oxyde.

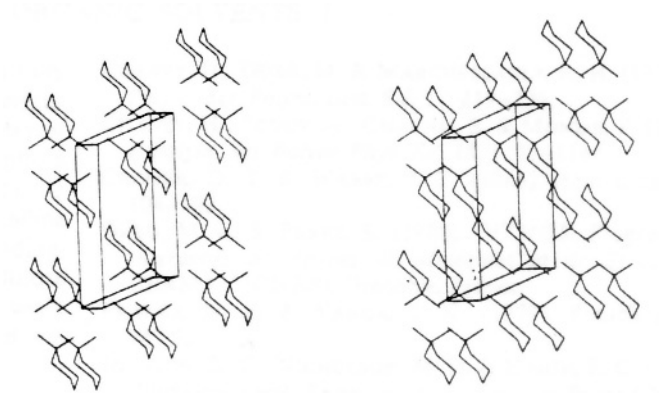


Figure II.3 Configuration spatiale de la NMMO anhydre [Maia et al., 1980].

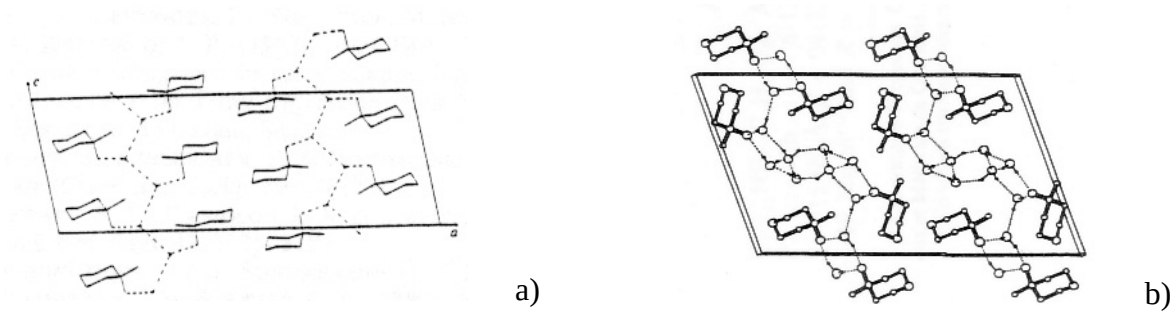


Figure II.4 Configuration spatiale des molécules de la NMMO liées aux molécules d'eau dans deux hydrates : a) monohydrate et b) 2,5 hydrate [Maia et al., 1983].

L'existence d'un autre hydrate de la NMMO a également été décrite par Maia [Maia *et al*., 1982]. Après avoir étudié la densité des cristaux formés dans un mélange contenant 23,5% d'eau en poids et maintenu à 32°C, les auteurs ont déduit que deux molécules de NMMO pouvaient se lier avec quatre ou cinq molécules d'eau. Le calcul leur a permis de conclure que le nombre de cinq molécules était plus probable et de proposer une configuration des interactions entre les molécules de la NMMO et de l'eau (Figure II.4b). Ainsi, depuis 1982, les études de la NMMO et de ses hydrates se sont basées sur ce fait, à savoir, l'existence d'un

hydrate stable contenant cinq molécules d'eau pour deux molécules de la NMMO (27,7% d'eau en poids) [Navard, 1982], [Nawrot, 1982], [Chanzy *et al*., 1982], [Platonov *et al*., 1983]. Seul un travail récent [Kim *et al*., 2001] fait mention de teneur en eau différente pour ce hydrate : ~22%. La structure cristalline des hydrates de la N-methylmorpholine-N-oxyde est connue et peut être répertoriée dans le Tableau II.1. Nous noterons dorénavant les mélanges nH_2O-NMMO avec n le nombre de molécules d'eau par molécule de NMMO.

hydrate	maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
$0H_2O$-NMMO	monoclinique	9,886	6,621	5,112	111,54
$1H_2O$-NMMO 13,3% d'eau	monoclinique	25,481	6,04	9,186	99,88
$2,5H_2O$-NMMO 27,7% d'eau	monoclinique	12,803	6,5	21,913	109,99

Tableau II.1 Paramètres des mailles cristallines des hydrates de la NMMO.

II.1.2 Diagramme de phases

L'intérêt d'un diagramme de phases est de permettre une discussion des conditions d'existence et donc de stabilité de systèmes multiphasiques en fonction des variables thermodynamiques comme la température, la pression et la composition. Avant de présenter l'état des travaux sur le diagramme de phases des mélanges NMMO-eau, faisons un rappel (Figure II.5) sur l'exemple d'un mélange de deux constituants A et B, soluble ou miscible l'un dans l'autre de façon complète ou limitée [Papon *et al*., 1999].

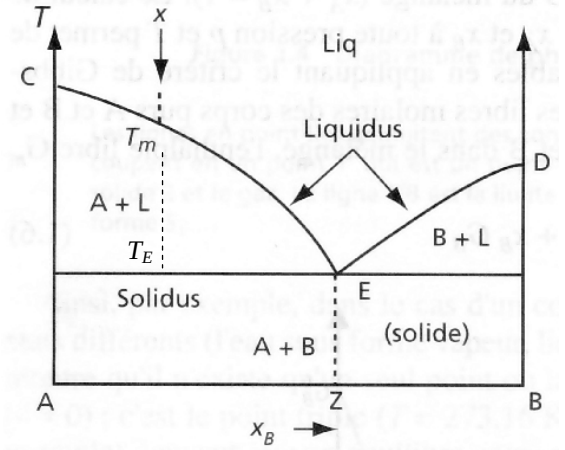


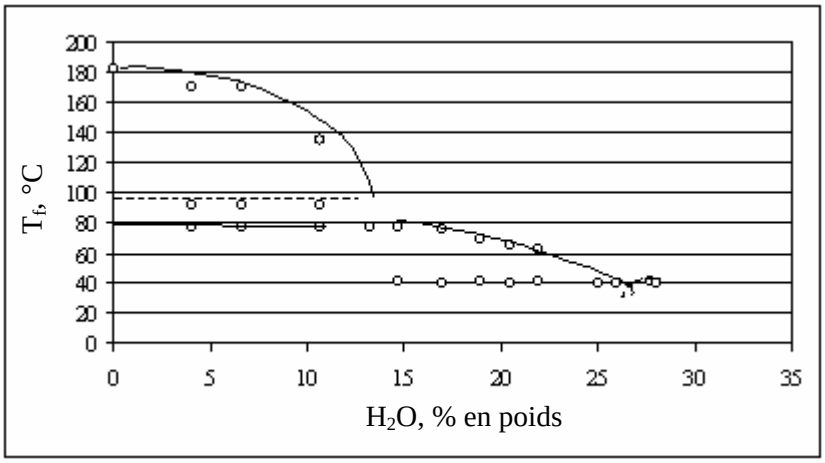
Figure II.5 Diagramme de phases pour un mélange binaire de deux solides [Papon et al., 1999].

Si l'on refroidit le liquide à partir du point de composition x, le constituant A commence à se solidifier à la température Tm sur la courbe de coexistence CE qui s'appelle le liquidus. Si l'on continue d'abaisser la température, la fraction de A qui se solidifie s'accroît. Lorsque l'on atteint la température T_E, le constituant B se solidifie à son tour ; E s'appelle le point eutectique. Les solides purs A et B peuvent y coexister avec le liquide de composition z.

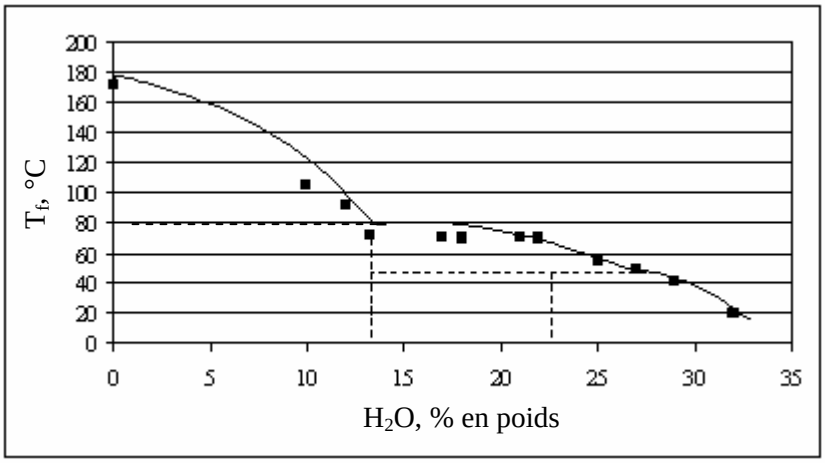
Dans la plupart des matériaux les transformations de phases s'effectuent grâce à deux processus successifs : la formation de germes de la nouvelle phase et leur croissance à partir des sites initiaux. Les noyaux de la nouvelle phase croissent au détriment de la phase initiale mais leur croissance au sein du liquide peut être anisotrope : des microstructures de formes géométriques très variées peuvent se former. Les mélanges eutectiques cristallisent à partir d'un autre processus appelé décomposition spinodale, qui donne des structures lamellaires.

Trois diagrammes de phases du système NMMO-eau ont été publiés dans la littérature. Ils sont limités dans la gamme de concentrations $0H_2O$-NMMO à $2,5 \div 3H_2O$-NMMO (0% à 27,7÷32% d'eau en poids) et sont relativement incompatibles. Nous allons détailler ci-dessous ces résultats.
Les diagrammes de phases du système NMMO-eau établis par Chanzy [Chanzy *et al*., 1982], par Platonov [Platonov *et al*., 1983] et par Kim [Kim *et al*., 2001] ont été retracés sur la Figure II.6 pour pouvoir les comparer. Ils nous renseignent sur les températures de fusion des hydrates de la NMMO en fonction du pourcentage en poids de l'eau. Les valeurs des températures et des enthalpies de fusion de différents hydrates sont répertoriées dans le Tableau II.2. Les petites différences des valeurs des températures de fusion sont dues, sans doute, à la calibration des appareils de mesure. En revanche, l'origine du pic à ~110°C a été discutée : un autre hydrate stable [Navard *et al*., 1981], une transition solide – solide de la NMMO anhydre [Chanzy *et al*., 1982] ou alors une transition NMMO anhydre – monohydrate de NMMO [Kim *et al*., 2001]. Les expériences de diffraction des rayons X pendant le chauffage prouvent que ce pic est dû à la transition solide – solide de la NMMO anhydre [Chanzy *et al*., 1982]. Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'existence d'un hydrate stable avec 2 ou 2,5 molécules d'eau par molécule de la NMMO est aussi un sujet de controverse. Le comportement des mélanges avec une teneur supérieure à 32% n'a pas été étudié jusqu'à présent.

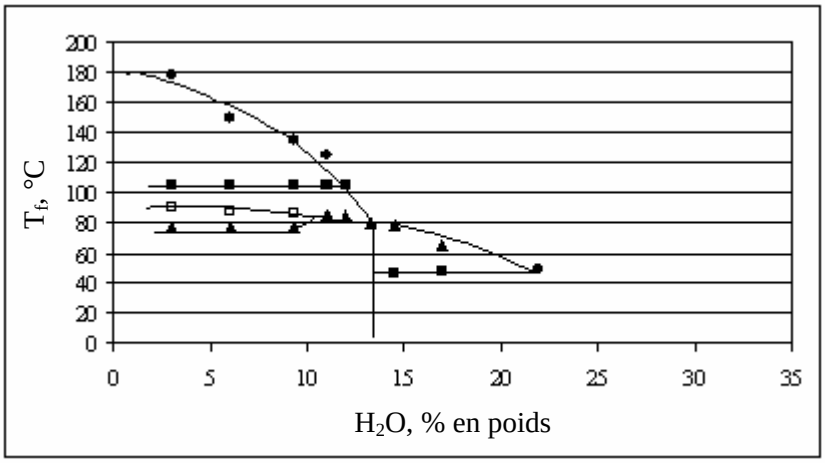
Nous avons donc comme certitude l'existence de la NMMO pure cristalline et celle du monohydrate (13,3% d'eau). Les teneurs en eau supérieures au monohydrate conduisent à des diagrammes de phases incompatibles entre les différents auteurs.



a)



b)



c)

Figure II.6 Diagrammes de phases du système binaire NMMO-eau retracés à partir des données bibliographiques : a) [Chanzy et al., 1982], b) [Platonov et al., 1983] et c) [Kim et al., 2001] .

Hydrate	T_f	ΔH_f	
$0H_2O$-NMMO	184,2°C	160,5J/g	[Navard *et al*., 1981]
	184°C	-	[Chanzy *et al*., 1982]
	172°C	-	[Platonov *et al*., 1983]
$1H_2O$-NMMO	75,6°C	160,5J/g	[Navard *et al*., 1981]
13,3% d'eau	78°C	24,7kJ/mol	[Chanzy *et al*., 1982]
	76°C	19,5kJ/mol	[Platonov *et al*., 1983]
$2H_2O$-NMMO	47°C	7,36kJ/mol	[Platonov *et al*., 1983]
23,5% d'eau			
$2,5H_2O$-NMMO	40,5°C	143,4J/g	[Navard *et al*., 1981]
27,7% d'eau	39°C	23,2kJ/mol	[Chanzy *et al*., 1982]

Tableau II.2 Températures et enthalpies de fusion de différents hydrates de la NMMO.

En somme, les équipes qui ont entrepris la construction du diagramme de phases des mélanges NMMO/eau, ont concentré leurs efforts dans la région où la NMMO possède un grand pouvoir solvant, c'est à dire où la teneur en eau est faible. En effet, les études montrent que le 2,5 hydrate de la NMMO n'est plus un solvant de la cellulose. Or, il est utile et intéressant de connaître le comportement des mélanges NMMO dans la gamme où la teneur en eau varie entre 0% et 100%. Il faut rappeler que la régénération a lieu dans la région où les mélanges ont une forte teneur en eau. Celle-ci n'a jamais été étudiée. Pour toutes ces raisons il nous a semblé indispensable d'étendre le diagramme de phases NMMO/eau dans toute la gamme des concentrations et de l'éclaircir dans l'intervalle de 20 à 30% d'eau.

II.2. Etude expérimentale des mélanges NMMO/eau

II.2.1 Préparation des échantillons et techniques expérimentales

Les mélanges NMMO/eau ont été préparés par la dilution de la NMMO contenant 3% d'eau (Aldrich) dans l'eau déminéralisée (Prolabo). Après l'introduction de la quantité nécessaire d'eau, la préparation a été chauffée, homogénéisée et laissée au repos pendant au moins trois jours. La concentration à été vérifiée par titration et par réfractométrie.

Les études en calorimétrie différentielle (DSC) dans la gamme de températures entre –70°C et 200°C ont été menées sur un calorimètre Perkin-Elmer DSC-7 composé d'une enceinte comportant deux fours isolés thermiquement, dans lesquels l'échantillon et la référence étaient déposés. L'échantillon était placé dans une capsule vissée étanche en acier inoxydable. Pour les températures au dessous de –70°C un calorimètre DSC Setaram modèle 92 du Laboratoire de Cristallochimie du Solide de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris a été utilisé.
Les températures de fusion ont été calculées à partir des maxima des pics de fusion. La valeur ainsi obtenue correspond à la température à laquelle disparaît toute trace de phase cristalline.

Afin d'observer, en microscopie optique, la cristallisation des mélanges NMMO/eau, l'échantillon contenu entre deux lamelles de verre, a été placé dans la platine chauffante Linkam THMS 600. Cette platine est équipée d'un système de refroidissement à l'azote liquide, qui permet d'atteindre et de contrôler les températures allant jusqu'à –150°C. De plus, le système de balayage d'azote permet d'éviter l'hydratation des mélanges NMMO/eau. Les observation en microscopie optique ont été menées à l'aide d'un appareil Leitz Metallux 3 en réflexion de lumière et en transmission de lumière entre polariseur et analyseur croisés.

II.2.2 Résultats et discussion

II.2.2.1 Diagramme de phases expérimental

Le diagramme de phase complet du système binaire NMMO-eau est donné sur la Figure II.7. Nous allons le détailler, partie par partie, partant de la NMMO anhydre pour arriver à l'eau pure. Les notations sur le diagramme de phases sont : A pour la NMMO anhydre, MH pour le monohydrate, DH pour le dihydrate et OH pour octohydrate.

- Mélanges nH_2O-NMMO avec $0<n\leq1$

Les expériences ont été menées à différentes vitesses de chauffage et de refroidissement : 1°C/min, 5°C/min et 10°C/min. Les températures de fusion, évaluées à partir des maxima des pics, ont été corrigées en tenant compte des vitesses de chauffage.

Dans cette partie le diagramme de phases que nous avons trouvé est identique à ceux déjà publiés [Chanzy *et al*., 1982], [Platonov *et al*., 1983]. La NMMO anhydre possède deux formes cristallographiques. Nous n'avons pas trouvé de justification à l'existence, à basse température, d'une forme anhydre et deux formes de monohydrate, comme c'est la cas dans le travail de l'équipe de Kim [Kim et al., 2001]. Le pic à ~110°C est sans hésitation attribué à une transition solide-solide de la NMMO anhydre.

En somme, dans cette intervalle deux espèces cristallines coexistent en dessous du palier eutectique à 80°C, la NMMO anhydre et le monohydrate. Au dessus de 80°C et jusqu'à la branche du liquidus, deux phases coexistent : une phase solide qui est la NMMO anhydre qui fond progressivement et la phase liquide (le composé eutectique) déjà complètement fondu. Au dessus de la branche de liquidus, la NMMO anhydre est aussi fondue.

- Mélanges nH_2O-NMMO avec $1<n\leq2,5$

Ici, comme dans les cas précédent, les expériences ont été menées à différentes vitesses de chauffage et de refroidissement : 0,1°C/min, 1°C/min, 5°C/min et 10°C/min. Les températures de fusion ont été corrigées tenant compte des vitesses de chauffage.

L'existence d'un eutectique ou d'un hydrate cristallin stable semble évidente dans cette partie du diagramme. La température de fusion de ce composé est de 40°C environ. La région au-delà de n=2 apparaît comme un début d'une zone à deux phases, dont on observe le liquidus et le solidus n'ayant aucun rapport avec les compositions où $1<n<2$. Ceci prouve que le composé cristallin qui fond autour de 40°C n'est pas un 2,5 hydrate, comme stipulé dans la publication de Maia [Maia *et al*., 1982]. Les données d'un grand nombre d'expériences portent à croire que le composé cristallin en question est plutôt un dihydrate. Nous somme là en désaccord avec certains diagrammes de phases publiés. Il faut se rappeler que l'étude de Maia [Maia *et al*., 1982] donnait deux possibilités, 2 ou $2,5H_2O$-NMMO. C'est après un raffinement délicat de spectres des rayons X que le 2,5 hydrate a été préféré. Notre étude semble montrer que nous sommes en présence d'un dihydrate.

En somme, en dessous du palier eutectique à 40°C, deux espèces cristallines coexistent : le monohydrate et le dihydrate de NMMO. Au dessus de 40°C et jusqu'à la branche de liquidus deux phases, dont le monohydrate de NMMO solide et la phase liquide (composé eutectique), coexistent. Au dessus de la branche de liquidus, les deux phases sont complètement fondues.

- Mélanges nH_2O-NMMO avec $2,5<n<8$

Cette région du diagramme de phases n'a pas été explorée auparavant, sauf dans son début par Platonov [Platonov *et al*., 1983].
Certaines de ces expériences ont été menées au laboratoire de Cristallochimie du Solide de l'Université Pierre et Marie Curie. Elles ont été effectuées dans les conditions suivantes : 0,5°C/min lors de refroidissement jusqu'à –120°C et 3°C/min lors du chauffage. Dans le cas de celles réalisées au CEMEF les vitesses de refroidissement et de chauffage était de 5°C/min et de 10°C/min. La température minimale était de –70°C.

Dans cette région, les courbes de DSC présentent de très faibles événements thermiques dans la gamme des températures entre –60°C et –100°C. Les variation des valeurs de la chaleur

spécifique ΔCp sont très faibles, environ 1J/g·C. Nous pensons qu'il serait sensé de les attribuer à une transition vitreuse. Vu l'allure du diagramme de phases, une cristallisation dans cette région devrait avoir lieu. Néanmoins, quelle que soit la vitesse de refroidissement, elle n'a jamais été observée.
Nos résultats sont en accord avec le résultats partiel de Platonov.

- Mélanges nH_2O-NMMO avec n≥8

Cette région du diagramme de phases n'ayant jamais été explorée, nous allons détailler d'avantage les résultats. La Figure II.8 présente les thermogrammes de fusion des mélanges NMMO-eau à forte teneur en eau : entre 60% et 100% en poids. Deux pics sont clairement identifiables : le pic1 dont la température de fusion diminue partant de 0°C jusqu'à –30°C où il disparaît ; et le pic 2 dont la température de fusion est de –45°C±3°C. La Figure II.9 montre la variation des enthalpies de fusion des pics 1 et 2 en fonction de la teneur en eau des mélanges. L'enthalpie du pic 1 diminue avec la teneur en eau, tandis que celle du pic 2 augmente. Le fait qu'il n'y ait pas de cristallisation discernable pour les mélanges dont la teneur en eau est un peu en dessous de 8 molécules prouve que le pic 2 correspond à la fusion du composé $8H_2O$-NMMO. La température de fusion de cet octohydrate est de –45°C±3°C et son enthalpie de fusion est de 80±10J/g.

En conséquence, en dessous du palier eutectique deux espèces cristallines coexistantes sont la glace et l'octohydrate de NMMO. Au dessus de celui-ci et jusqu'à la branche de liquidus, deux phases coexistent : une phase solide – la glace, et une phase liquide – le composé eutectique fondu. Au dessus de la branche de liquidus, l'eau et l'hydrate de NMMO sont tous deux fondus.

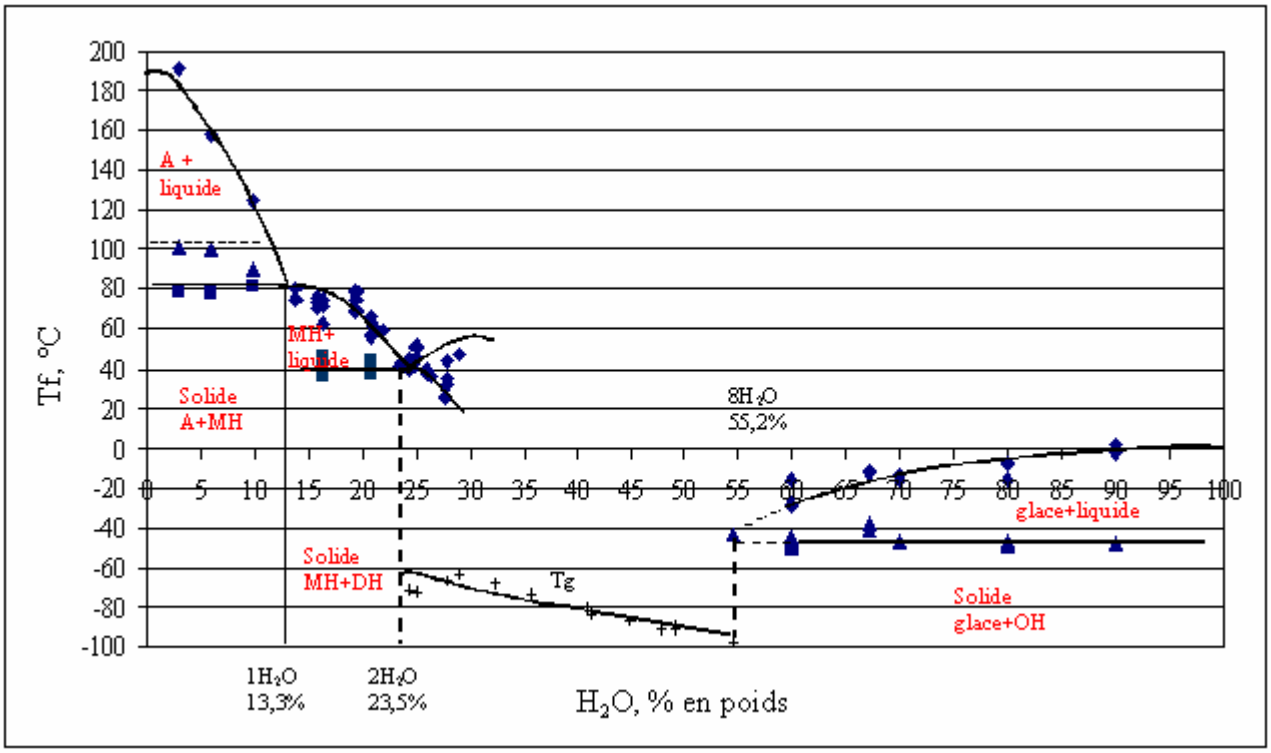


Figure II.7 Diagramme de phases du système binaire NMMO-eau.

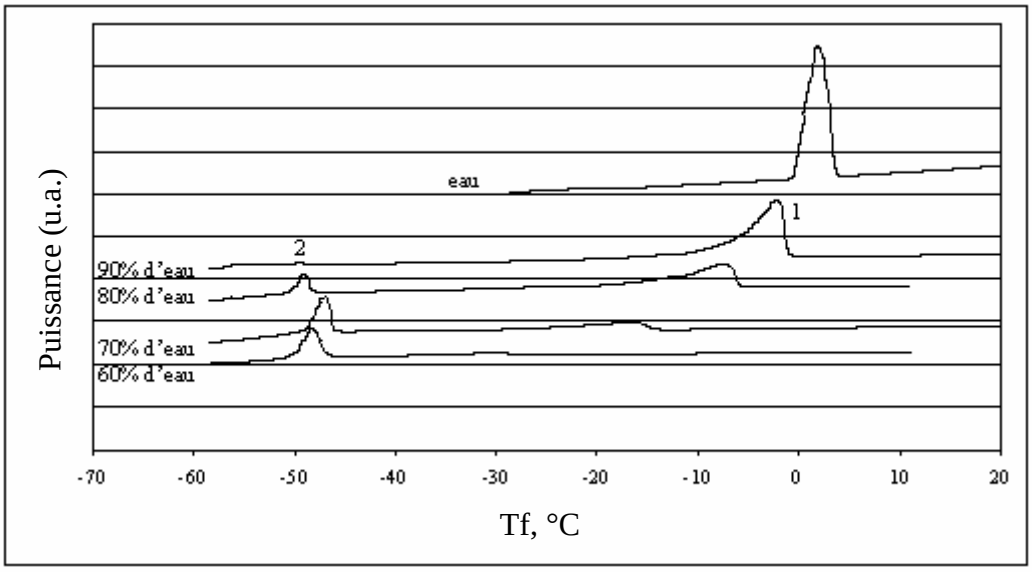


Figure II.8 Thermogrammes de fusion de mélanges NMMO-eau avec la teneur en eau élevée.

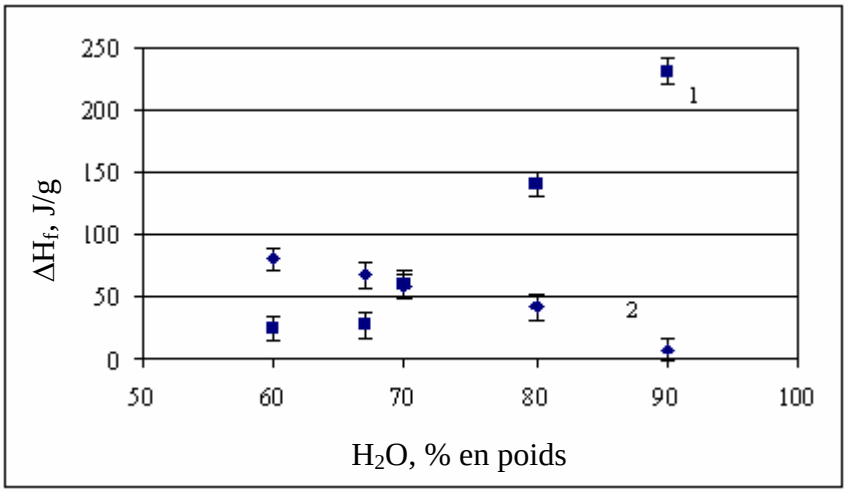
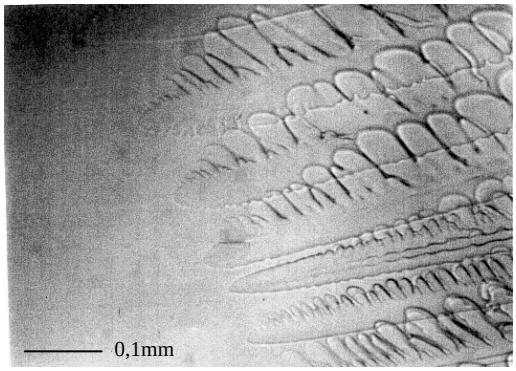


Figure II.9 Evolution des enthalpies de fusion des pics 1 et 2 en fonction de teneur en eau des mélanges NMMO-eau.

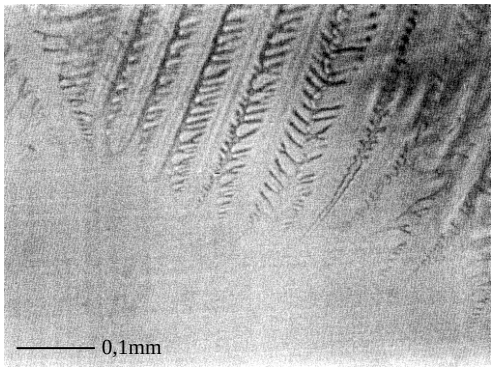
II.2.2.2 Morphologies cristallines

Les morphologies cristallines de la NMMO anhydre et du complexe monohydraté ont été observées dans les années 80 lors des premières études du solvant.
La NMMO anhydre observée au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés, a l'aspect de longues paillettes cristallines [Nawrot, 1982].
Le complexe monohydraté peut présenter deux morphologies cristallines différentes. Hydraté à partir de la NMMO anhydre ou recristallisé à partir de l'acétone, il se présente sous la forme d'un solide blanc en paillettes. Lorsqu'il est fondu et recristallisé, la texture devient sphérolitique [Navard *et al*., 1981].

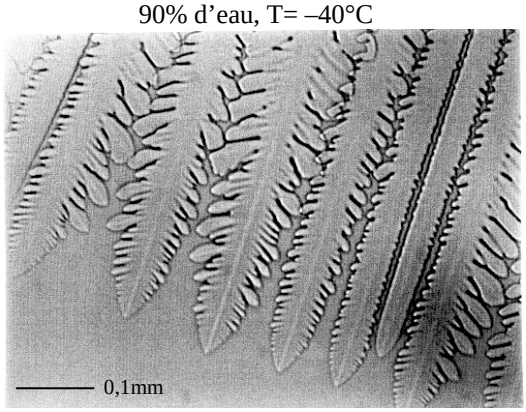
Nous nous sommes intéressés à l'observation des morphologies cristallines des mélanges nH_2O-NMMO avec n>8. La Figure II.10 présente les photographies, prises à l'aide d'un microscope optique, des morphologies qui apparaissent lors de refroidissement des mélanges ayant différentes teneurs en eau. On peut noter que ces morphologies sont similaires dans trois cas sur quatre. En revanche, le mélange dont la composition s'approche de la région où la cristallisation n'est plus observée, présente une morphologie différente et plus complexe.



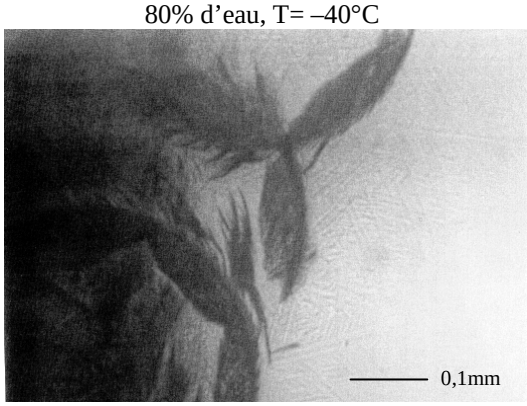
90% d'eau, T= –40°C



80% d'eau, T= –40°C



70% d'eau, T= –70°C



60% d'eau, T= –70°C

Figure II.10 Morphologies cristallines des complexes nH_2O-NMMO avec n>8.

On peut remarquer que les lamelles présentent des protubérances. Leur formation résulte d'un phénomène thermique. Pendant la cristallisation la chaleur latente qui se libère crée un gradient de température. A son tour, il favorise la diffusion de la chaleur. La protubérance qui se forme permet l'évacuation plus rapide de la chaleur et a tendance à se développer.

Ce phénomène a été également observé dans beaucoup d'autres systèmes, y compris dans les systèmes de fluides. La dynamique de croissance d'une phase a été décrite d'une façon détaillée dans le travail de Kessler [Kessler *et al*., 1988]. En somme, un interface de la phase en mouvement qui est soumis à un gradient du champ de diffusion est instable et a tendance à former des « doigts ». Leur développement à lieu dans la direction favorisée par les conditions limites et/ou par l'anisotropie. Les « doigts » très pointus sont supprimés par la tension superficielle. La compétition entre les effets stabilisants et déstabilisants donne naissance à des motifs variés. Ces motifs sont fonction de la géométrie du système, des conditions extérieures et de la présence d'autres champs. Nous allons y revenir dans un des chapitres suivants.

II.3. Conclusions

Les diagrammes de phases du système NMMO-eau publiés précédemment faisaient référence uniquement à la région dans laquelle les complexes NMMO-eau pouvaient dissoudre la cellulose. En outre, certains régions du diagramme de phases autour et au-delà de 2 molécules d'eau par molécule de NMMO étaient controversées. Nous avons d'une part, et pour la première fois, tracé le diagramme de phases complet NMMO-eau. Nous avons d'autre part, en couplant les mesures faites par plusieurs opérateurs sur des machines différentes, trouvé que le composé cristallin stable après le monohydrate est le dihydrate, et que la zone entre le dihydrate et le octohydrate présente une très grande difficulté à la cristallisation. Enfin, nous avons mis en évidence l'existence d'un nouvel hydrate cristallin composé de huit molécules d'eau pour une molécule de NMMO.

Références

[Belousova *et al*., 1986]	Belousova TA, Shablygin MV, Belousov YuYa, Golova LK, Papkov SP *Polymer Science in USSR* 28 (1986) 1115
[Chanzy *et al*., 1982]	Chanzy H, Nawrot S, Peguy A, Smith P *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* 20 (1982) 1909
[Franks *et al*., 1979]	Franks NE, Varga JK US Patent 4 145 532 (1979)
[Gagnaire *et al*., 1980]	Gagnaire D, Mancier D, Vincendon M *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition* 18 (1980) 13
[Graenacher *et al*., 1939]	Graenacher G, Sallmann R US Patent 2 179 181 (1939)
[Johnson, 1969]	Johnson DL US Patent 3 508 941 (1970)
[Kast *et al*., 1998]	Kast KM, Reiling S, Brickmann J *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 453 (1998) 169
[Kessler *et al*., 1988]	Kessler DA, Koplik J, Levine H *Advances in Physics* 37 (1988) 255
[Kim *et al*., 2001]	Kim DB, Lee WS, Jo SM, Lee YM, Kim BC *Polymer Journal* 33 (2001) 18
[Maï *et al*., 1982]	Maï PT, Herzog-Cance M-H, Potier A, Potier J *Canadian Journal of Chemistry* 60 (1982) 2777
[Maia *et al*., 1981]	Maia E, Peguy A, Perez S *Acta Crystallographyca* B37 (1981) 1858
[Maia *et al*., 1982]	Maia E, Perez S *Acta Crystallographyca* B38 (1982) 849
[Maia *et al*., 1983]	Maia E, Perez S *Nouveau Journal de Chimie* 7 (1983) 89
[Navard *et al*., 1981]	Navard P, Haudin J-M *Journal of Thermal Analysis* 22 (1981) 107

[Navard, 1982]	Navard P Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (1982)
[Nawrot, 1982]	Nawrot S Thèse de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1982)
[Platonov *et al*., 1983]	Platonov VA, Belousov YuYa, Pozhalkin NS, Zenkov ID, Kulichikhin VG *Khimicheskie Volokna* 1 (1983) 27 (en Anglais)
[Papon *et al*., 1999]	Papon P, Leblond J, Meijer PHE Physique des Transitions des Phases, Dunod, Paris (1999)

III. Interactions de la cellulose avec les hydrates de la N-méthyl-morpholine-N-oxyde : gonflement et dissolution

L'aptitude des fibres de cellulose au gonflement est une caractéristique importante. Le gonflement augmente l'accessibilité du matériau à des substances chimiques et conduit à une réactivité plus homogène.

Le gonflement peut survenir aux différents stades de production des objets cellulosiques. D'une part, il précède la dissolution des fibres de la cellulose native lors de la préparation des solutions de la cellulose dans la N-méthylmorpholine-N-oxyde. La fabrication des solutions cellulose-NMMO-eau qui consiste en la dissolution de la pâte de cellulose dans les mélanges NMMO-eau nécessite une bonne compréhension des mécanismes du gonflement.

D'autre part, les fibres de renfort qui seront utilisées dans la fabrication des éponges subiront, elles aussi, l'action du solvant. Elles seront choisies en fonction de leur aptitude à résister dans les milieux actifs. C'est pourquoi il est important de savoir quelles fibres, natives ou filées, seront plus adaptées à cette tâche. Si le choix sera porté sur les fibres filées, le procédé du filage dont elles seront issues, aura-t-il de l'importance ? Enfin, le gonflement peut survenir aussi lors de la régénération, étape qui sera traitée dans un des chapitres suivants.

L'étude du gonflement et de la dissolution des fibres de cellulose dans les systèmes aqueux des oxydes d'amines tertiaires a fait objet de recherches menées par l'équipe de Chanzy dans les années 1980 [Chanzy *et al*., 1983]. A cette époque le problème principal était la maîtrise de la dissolution des fibres de cellulose native (polymorphe I) pour la mise en forme des solutions. Par conséquent, les travaux de cette équipe ont traité essentiellement des phénomènes qui ont lieu dans les régions de faible teneur en eau. Les résultats des recherches d'une équipe russe [Iovleva *et al*., 1983], [Goikhman *et al*., 1985] sont en contradiction avec les résultats de Chanzy en ce qui concerne le mécanisme de dissolution de la cellulose par les mélanges NMMO-eau.
La dissolution et le gonflement des fibres filées (polymorphe II) n'ont pratiquement pas été abordés.

Ce chapitre a pour but d'étudier le gonflement et la dissolution des fibres des celluloses natives et régénérées de différentes origines dans les mélanges NMMO-eau dans une large gamme de concentrations.

III.1. Etude bibliographique

Dans cette partie bibliographique nous n'aborderons que très brièvement la dissolution des fibres cellulosiques et l'état de la cellulose dans les solutions NMMO-eau. En revanche, nous nous pencherons beaucoup plus sur le phénomène de gonflement. Nous allons tout d'abord présenter des résultats relativement anciens concernant le gonflement des fibres de cellulose native et celui des fibres de cellulose régénérée dans l'eau, les liquides organiques et les solutions aqueuses de soude. Nous allons également évoquer quelques méthodes d'investigation du phénomène de gonflement. Enfin, nous allons présenter quelques

informations concernant le comportement des fibres cellulosiques dans les solutions aqueuses de la N-méthylmorpholine-N-oxyde. Tous ces renseignements nous seront nécessaires pour mener à bien notre étude.

III.1.1 Dissolution

La N-méthylmorpholine-N-oxyde est capable de dissoudre nombre de polysaccharides provenant des plantes ou de la matière animale. Une liste qui contient les indications sur la concentration maximale de divers polysaccharides pouvant être dissous dans la NMMO monohydratée a été établie [Chanzy *et al*., 1979]. Les auteurs remarquent que la concentration élevée de polysaccharide, un degré de polymérisation important et une faible teneur en eau du solvant favorisent la formation de solutions biréfringentes tandis que les conditions contraires pour un seul ou tous ces paramètres conduisent à la formation de solutions isotropes. La température de fusion des solutions est d'autant plus élevée que la quantité d'eau est faible. Au-delà de 150°C les solutions ne sont plus stables et présentent des signes de décompositions. Les auteurs remarquent que la solubilité d'un polysaccharide augmente quand son poids moléculaire diminue, comme pour toute solution de polymère. Un autre facteur qui conditionne une bonne solubilité est la flexibilité des chaînes.

Le pouvoir solvant de la NMMO est dû à la fonction N-O de la molécule qui a la possibilité de former des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles de la cellulose [Franks *et al*., 1979]. En présence d'eau, il y a une compétition entre les groupements hydroxyles de l'eau et ceux de la cellulose. Il semblerait que la NMMO montre une préférence pour l'association avec l'eau. C'est pourquoi le pouvoir solvant de la NMMO diminue quand la quantité d'eau liée augmente. Mais en absence d'eau les molécules de la NMMO manifestent un état d'association qui abaisse son pouvoir solvant. Selon les données, le pouvoir solvant le plus important est observé en présence de 2% à 4% d'eau [Novosjolov *et al*., 1999].

La méthode de dissolution de la cellulose utilisée habituellement consiste à imprégner la cellulose avec le mélange NMMO-eau ayant une teneur en eau élevée (plus de 30%), liquide à la température ambiante, et en chauffant sous faible pression, réduire la teneur en eau jusqu'à la concentration permettant la dissolution. Cette façon de procéder permet un bon mouillage et le gonflement des fibres et accroît ainsi leur accessibilité. De plus, dans ces conditions la dégradation du solvant est évitée [Fink *et al*., 2001].
La solubilité de la cellulose dans un mélange binaire NMMO-eau est présenté sur la Figure III.1. Sur ce diagramme de phases, seule une région assez étroite indique un domaine de solubilité complète.

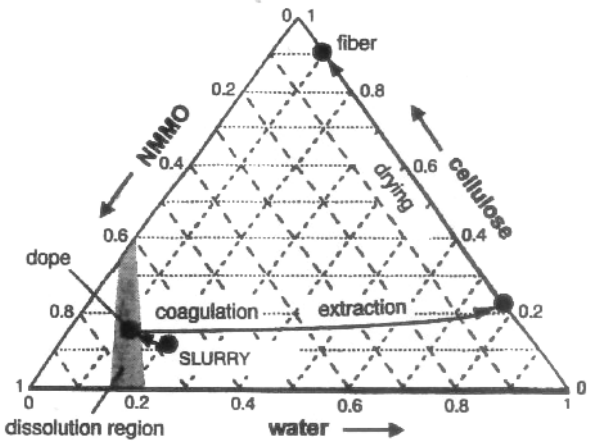


Figure III.1 Diagramme de phases cellulose-NMMO-eau [Fink et al., 2001].

La durée de dissolution varie en fonction de température et de la concentration en eau. Le fait d'augmenter la température ou le temps de dissolution permettent d'améliorer la qualité des solutions mais pose un autre problème, celui de dégradation des solutions. En effet, la cellulose se dégrade lors de dissolution dans la NMMO. La dissolution à 120°C provoque la réduction du degré de polymérisation de la cellulose de 30% après une heure et de 70% au bout de neuf heures [Golova *et al*., 1987]. La dégradation de la cellulose lors de dissolution dans NMMO s'effectue par oxydation. Divers antioxydants tels que le $MgSO_4$, l'hydroquinone, le propyl gallate ou encore le nitroxyl 1-2 ont été étudiés. Hydroquinone et propyl gallate s'avèrent être les meilleurs stabilisants thermiques.

III.1.2 Etat des solutions de cellulose

Les propriétés des solutions de cellulose affectent d'une façon significative la qualité des produits finis. Il est évident que la solution utilisée pour le filage des fibres doit être d'une très bonne qualité, tandis que celle qui servira pour la fabrication des objets tridimensionnels, peut contenir des parties non dissoutes qui ne gêneront en rien la mise en forme. Afin de prédire le comportement des solutions lors de leur mise en forme, il est important de connaître leur structure.

En règle générale, la structure supramoléculaire des polysaccharides et des polymères synthétiques est détruite d'une façon irréversible par la dissolution. Néanmoins, de vraies solutions sont rarement observées. Dans les solutions de cellulose et de ses dérivés, les preuves de l'existence d'une structure supramoléculaire ont fait objet de nombreuses publications [Bochek *et al*., 1988], [Bochek *et al*., 1990], [Burchard, 1993], [Schulz *et al*., 1998]. Il a été établi que la dissolution s'arrête au niveau des agrégats non enchevêtrés qui, dans le cas le plus simple, sont des micelles à franges [Schulz *et al*., 2000].

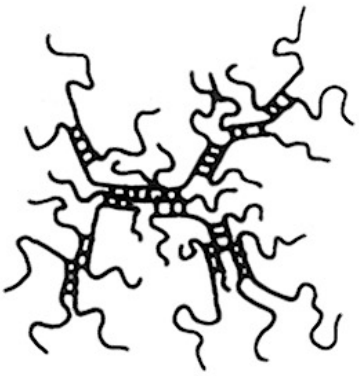


Figure III.2 Modélisation de la structure de cellulose en solution : agrégat des micelles à franges, [Schulz et al., 2000].

Les expériences de la diffusion de lumière sur les solutions de la cellulose dans la NMMO ont confirmé le fait de l'existence des agrégats de chaînes. La structure proposée de ces entités est celle des agrégats de micelles à franges présentée sur la Figure III.2. Entre quatre et vingt chaînes de cellulose de DP=1000 s'associent bout à bout afin de former un bras de cette structure. Le nombre de chaînes agrégées par particule colloïdale varie entre 700 et 1300 lorsque la cellulose n'est pas activée avant la dissolution et baisse jusqu'à 70 –130 quand la cellulose subit un traitement préalable [Röder *et al*., 1999], [Schulz *et al*., 2000]. Le nombre de chaînes agrégées par particule colloïdale diminue quand le DP de la cellulose augmente. Une des explication de la présence d'une telle structure est que les zones amorphes sont affectées par la dissolution en premier lieu ; ensuite l'ordre tridimensionnel de la structure cristalline est détruit mais l'ordre unidimensionnel est partiellement préservé.

III.1.3 Gonflement

Les systèmes aqueux ou non aqueux, en fonction de leur composition mais aussi des caractéristiques des échantillons de cellulose, peuvent agir comme des solvants ou provoquer un gonflement limité de la cellulose. Quelquefois le gonflement est la première étape du processus de dissolution.

Le gonflement de la cellulose provient d'une compétition entre les forces d'entropie qui vont avoir tendance à écarter les chaînes les unes des autres et les forces d'attraction dues au fait que les chaînes sont liées physiquement par l'intermédiaire des cristallites. En effet, le gonflement de la cellulose a lieu lorsqu'une substance solubilise la phase amorphe et non la phase cristalline. Les différences du comportement de différentes celluloses vis-à-vis d'une substance capable de la faire gonfler résident dans les différences d'arrangements structuraux, notamment l'organisation et la taille des cristallites, qui servent de nœuds de réticulation.
On sait qu'en plus de l'architecture très organisée de sa structure, un système complexe de pores, capillaires, cavités et interstices caractérise la cellulose [Klemm *et al*., 1998]. Le volume de pores et la distribution de tailles sont aussi extrêmement sensibles au gonflement et au séchage de la cellulose. Dans certains cas le phénomène du gonflement peut donc survenir à travers des zones facilement accessibles. La pénétration, à travers les pores, de la substance chimique dans les zones facilement accessibles conduit à l'augmentation du poids et du volume de l'échantillon. Ce phénomène est appelé le gonflement intercristallin. Le gonflement peut aussi affecter des zones cristallines si le produit a un bon pouvoir solvant

(gonflement intracristallin). Dans ce cas les dimensions du réseau cristallin subissent des changements.

Citons maintenant quelques méthodes utilisées pour quantifier le gonflement des fibres de cellulose dans différents milieux.

Une première méthode est la mesure directe de l'accroissement de la section lors du gonflement. Les données concernant le gonflement des fibres de cellulose dans l'eau et les liquides organiques sont plutôt rares car les expériences consomment beaucoup de temps et nécessitent d'être répétées sur un grand nombre de fibres afin d'obtenir des valeurs moyennes raisonnables. Dans le cas du gonflement des fibres dans l'eau les valeurs disponibles se situent autour de 30% pour le coton et atteignent 65% pour la rayonne viscose [Moore *et al.*, 1950], [Welo *et al.*, 1952], [Stamm, 1964], [Klemm *et al.*, 1998].

Une autre méthode qui permet de caractériser le gonflement des fibres est la mesure de la quantité du liquide retenue après centrifugation. Cette technique, bien que fréquemment utilisée à cause de sa simplicité, a l'inconvénient de donner des valeurs de rétention trop faibles pour des pâtes subissant un gonflement important. Philipp [Philipp *et al.*, 1973] a tenté de corréler les valeurs de rétention maximales aux propriétés des liquides organiques étudiés. Il a conclu que les paramètres les plus importants quant au gonflement des fibres cellulosiques étaient le paramètre de solubilité, le volume molaire des liquides ainsi que la structure de la cellulose, plus particulièrement la taille et la distribution de pores. L'auteur mentionne que le temps nécessaire pour atteindre la valeur de rétention maximale est de moins d'une heure pour les fibres de la cellulose native tandis qu'il est de plusieurs jours quand il s'agit des fibres régénérées. Les valeurs de rétention maximale sont plus élevées dans le cas des fibres régénérées que dans le cas des fibres de cellulose native. La différence de comportement entre les fibres de cellulose native et les fibres régénérées est attribuée à la diversité de structures poreuses de ces deux types de fibres.

Les méthodes décrites plus haut, bien que souvent utilisées pour la caractérisation du gonflement des fibres cellulosiques, ne donnent aucune indication quant à l'action des substances provoquant le gonflement sur la structure cristalline des fibres cellulosiques.

L'étude de la cellulose au niveau suprastructural par des techniques telles que la diffraction des rayons X, d'électrons ou des neutrons révèlent que certaines substances chimiques ne sont pas capables de pénétrer dans le réseau cristallin et sont confinées dans les régions intercristallines. D'autres peuvent diffuser et détruire la structure cristalline ou former des complexes cristallins. Ces méthodes ont permis d'étudier et de mieux comprendre la nature des phénomènes subis par la cellulose dans différents milieux. Nous allons présenter ici quelques résultats intéressants.

La substance la plus classique et la plus répandue est l'eau. Comment réagissent différentes fibres cellulosiques en présence d'eau ? Il est généralement admis que le gonflement de la cellulose dans l'eau est de nature intercristalline. En 1946, Hermans [Hermans *et al.*, 1946] a indiqué que si cette confirmation est valable pour les fibres de cellulose native (cellulose I), elle ne l'est pas pour les fibres de la cellulose régénérée (cellulose II). Il a montré que le gonflement des fibres mercerisées et des fibres de rayonne dans l'eau s'accompagne d'un léger décalage du pic correspondant à la diffraction par les plans $(1\bar{1}0)$ sur les diffractogrammes aux rayons X. Selon l'auteur ceci indique que la distance entre les plans $(1\bar{1}0)$ augmente de 0,5Å. Suite à ce résultat le gonflement dans l'eau des fibres possédant

l'arrangement cristallin du type II a été attribué à un gonflement intracristallin. Mais selon Ott [Ott *et al*., 1954], l'explication la plus probable de ce décalage consiste en la désorganisation progressive des régions ordonnées et dans le fait que les parties extérieures de ces fibres présente un ordre élevé. Cet ordre est suffisamment élevé pour donner un pic de diffraction mais suffisamment faible pour pouvoir gonfler dans l'eau. Le filage induit dans les fibres un état métastable d'orientation moléculaire élevée et d'organisation dans les régions faiblement ordonnées, cette dernière étant due à la formation des liaisons entre les chaînes. Le gonflement provoque la rupture de ces liaisons et la relaxation des chaînes. Ainsi, l'ordre global du système devient plus faible.

Des solutions aqueuses de soude constituent un autre système qui attire l'attention des chercheurs depuis longtemps. En 1954 Ott [Ott *et al*., 1954] a affirmé que, pour un solvant donné, la cellulose dont la structure est caractérisée par une quantité importante de la phase désordonnée et/ou des cristallites de petite taille, gonfle plus et plus facilement que la cellulose où l'on trouve la quantité importante de la phase cristalline et/ou les cristallites sont de grande taille. Il a vérifié cette proposition dans le cas du gonflement de la cellulose dans des solutions aqueuses de soude.
Il a noté que la ramie et le coton sont les plus difficiles à faire gonfler, différentes pâtes de bois arrivent en deuxième position et la cellulose régénérée en troisième. Ott a également indiqué que le gonflement intracristallin des fibres de coton est atteint pour une concentration de soude de 6% à 0°C. 14% de soude sont nécessaires à température ambiante. A des températures élevées (70°C – 80°C) seul un gonflement partiel est observée lorsque la concentration de soude se situe entre 20% et 30%.
Auparavant Hermans [Hermans *et al*., 1950] a étudié les comportement des fibres de la cellulose native et des fibres de la cellulose régénérée pendant les cycles gonflement / rétrécissement dans la solution aqueuse de soude. Il a montré que dans le cas des fibres de cellulose régénérée, le taux de cristallinité et la taille des cristallites deviennent plus grands après ces cycles. Pour les fibres de la cellulose native le phénomène est inverse.

En ce qui concerne les autres systèmes aqueux capables d'agir sur la structure de la cellulose, tels que les solutions d'hydroxydes de lithium ou de potassium, les renseignements disponibles dans la littérature [Ott *et al*., 1954] sont les suivants : la concentration limite entre les gonflements inter- et intracristallin des fibres de ramie se situe, à température ambiante, à 8,5% - 9% de LiOH et à 15% - 17% de KOH.

Quant au comportement de la cellulose dans le système NMMO-eau, il a été montré par Chanzy [Chanzy *et al*., 1983] que ces mélanges, en fonction de leur teneur en eau, peuvent dissoudre ou seulement faire gonfler les fibres de cellulose. Il a défini des domaines de concentration d'eau dans lesquels les interactions avec la cellulose native sont irréversibles (A et B), réversibles (C) ou nulles (D) (Figure III.3).

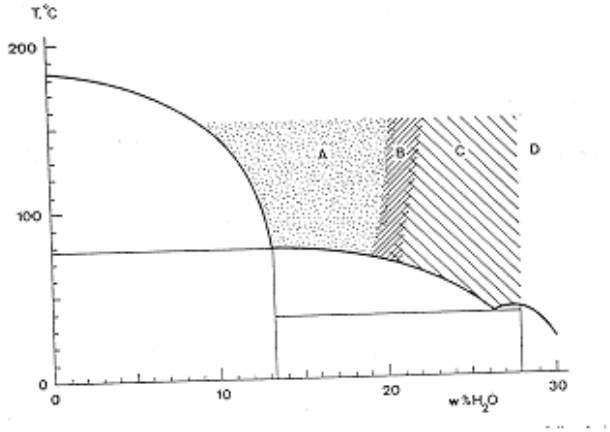


Figure III.3 Le diagramme de phases NMMO-eau montrant la régions de dissolution sans gonflement (A), du gonflement irréversible (B), du gonflement réversible (C) et la région de non activité (D).

Les fibres de ramie sont dissoutes sans gonflement préalable en présence des mélanges NMMO-eau avec moins de 16% d'eau à température de 80°C. Elles se brisent en petits fragments et disparaissent laissant place à une solution homogène. Dans les mélanges avec 18% - 20% d'eau un gonflement important est observé ; le diamètre des fibres est multiplié par 7. Ce gonflement n'est pas homogène, il débute dans quelques points le long de la fibre. On appelle ce phénomène le ballonnement. Dans les mélanges avec une teneur en eau supérieure à 20%, seul un gonflement partiel est observé.

L'étude aux rayons X des fibres précipitées à partir de la solution dans le mélange NMMO-eau à 16% d'eau, lavées à l'eau chaude et le séchées montre une structure non orientée correspondant à la cellulose II ; la structure cristalline de la cellulose I a été détruite. Dans le cas du mélange à 21% d'eau, les expériences aux rayons X révèlent la présence simultanée de deux structures cristallines correspondant aux polymorphes I et II. Avec la teneur en eau encore plus importante, seule la présence de la structure cristalline de cellulose I est constatée. Ainsi, les termes « irréversible » ou « réversible » concernent l'organisation cristalline de la cellulose.

Le comportement des fibres de cellulose régénérée a été étudié dans des solutions aqueuses d'un autre oxyde d'amine tertiaire utilisé comme solvant de la cellulose, le diméthyléthanolamine N-oxyde (DMEAO). Le gonflement des fibres de cellulose régénérée (cellulose II) en présence des mélanges DMEAO-eau suivi du retrait de l'agent gonflant ne s'accompagne pas de changement de leur structure cristalline. Le diamètre final de la fibre gonflée dépend fortement de la teneur en eau du mélange (Figure III.4a).
Si la température influe peu sur le taux de gonflement final, elle accélère semble-t-il le processus (Figure III.4b). Chanzy attribue cela à l'effet de la température sur la mobilité des molécules de solvant.
Un autre fait marquant est que les fibres de cellulose régénérées subissent un rétrécissement important dans ces milieux. Ceci peut s'expliquer par la relaxation de molécules de cellulose qui sont fortement orientées et étirées dans les fibres.

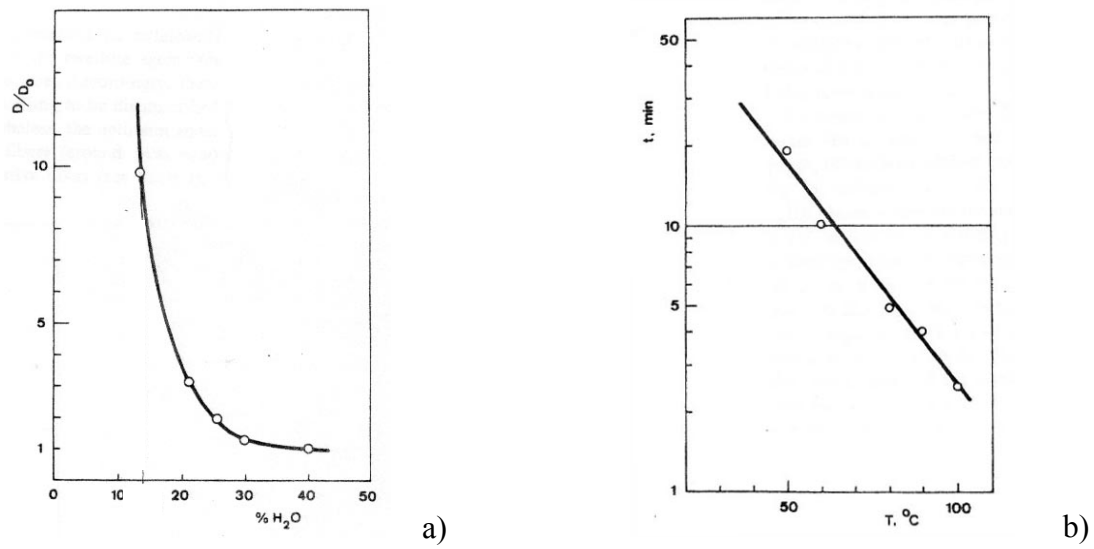


Figure III.4 Gonflement de fibres de rayonne dans un mélange DMEAO-eau : a) évolution du taux de gonflement en fonction de la teneur en eau à 80°C et b) temps nécessaire au gonflement complet en fonction de la température du mélange à 16% d'eau [Chanzy et al., 1983].

Afin de comprendre le mécanisme de gonflement, les expériences de diffraction des rayons X ont été effectuées avec des fibres gonflées. Les résultats que l'on trouve dans la littérature sont contradictoires.

D'une part, la pénétration des molécules de la NMMO dans la réseau cristallin de la cellulose est suggérée par Iovleva [Iovleva *et al.*, 1983] et Goikhman [Goikhman *et al.*, 1985] suite à l'analyse aux rayons X du coton gonflé durant 52 jours dans les solutions monohydrate de NMMO - éthanol (éthanol n'est pas un solvant de la cellulose). Les résultats de cette analyse sont représentés sur la Figure III.5a. Le diffractogramme des échantillons maintenus dans l'éthanol, ne présente pas de changements. Le pic correspondant à la diffraction par les plans 101 de la cellulose native (2θ=14,5°) diminue beaucoup ou disparaît complètement. La valeur de d_{101} est de 0,6 nm pour la cellulose native ; elle atteint 1,69 nm après le gonflement dans le mélange contenant 66,7% de monohydrate de NMMO et 1,84 nm après le gonflement dans le mélange à 33,3% de monohydrate de NMMO. De plus, un pic assez faible à 2θ=5° est observé. S'appuyant sur le fait d'existence de complexes lors de gonflement de la cellulose dans les amines et dans les alcali hydroxydes, les auteurs concluent, par analogie, à la formation de complexes qui résultent de l'inclusion de deux molécules du monohydrate de la NMMO entre les plans. Malheureusement, il manque dans ces publications l'étude de la structure de cellulose après l'élimination de la NMMO.

Iovleva [Iovleva *et al.*, 1986] mentionne que lors de l'interaction de la cellulose avec le monohydrate de la NMMO la valeur de d_{101} devient égale à 1,24 nm. Ce fait serait lié à l'inclusion de deux molécules de monohydrate de NMMO dans la maille de cellulose et est considéré comme la première étape de dissolution.

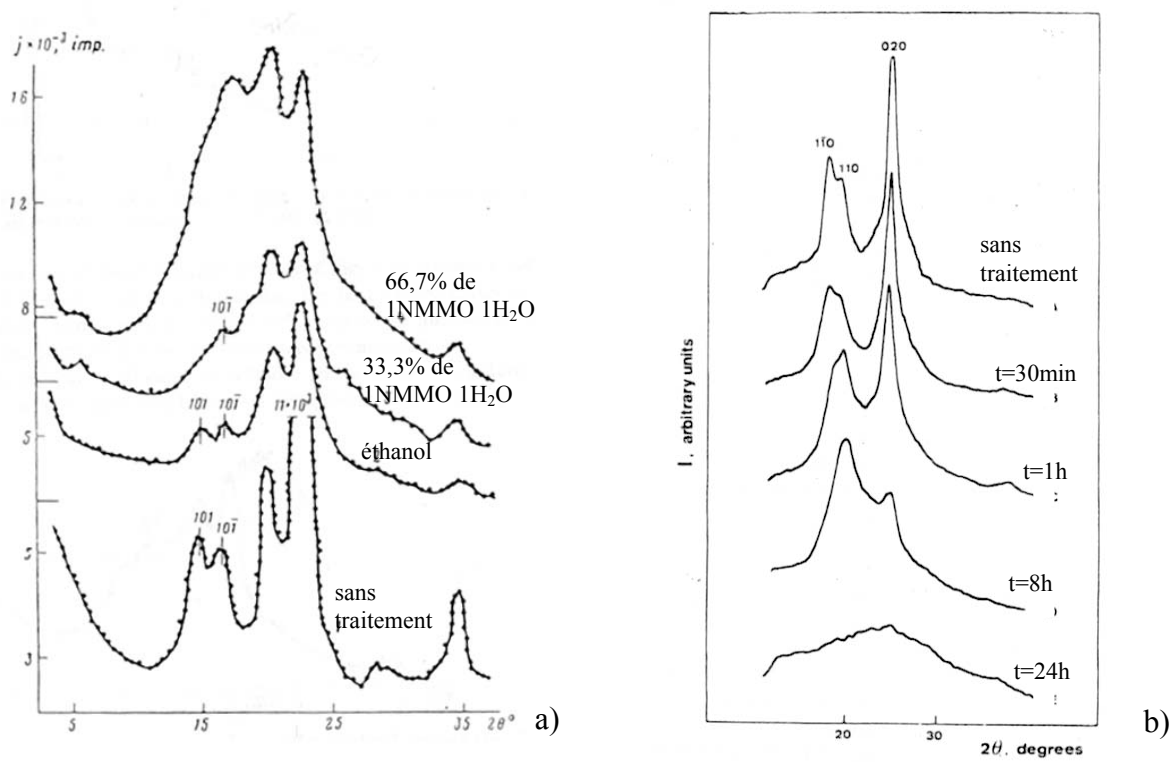


Figure III.5 Diffractogrammes aux rayons X des fibres de la cellulose native : a) gonflement dans les mélanges monohydrate de NMMO - éthanol [Goikhman et al., 1985] et b) gonflement dans le mélange NMMO-DMEAO- eau à 16% d'eau [Chanzy et al., 1983].

Par contre, les expériences de Chanzy [Chanzy *et al.*, 1983] portant sur le gonflement irréversible des fibres de ramie dans le mélange NMMO/DMEAO à 16% d'eau montrent que les distances entre les différents plans ne changent pas (Figure III.5b). Ainsi, la formation de complexes cellulose - oxydes d'amines est exclue contrairement à l'hypothèse d'Iovleva. La décroissance rapide de l'intensité du pic correspondant à la diffraction par les plans $(1\bar{1}0)$ par rapport à celle due aux plans (110) et (020) suggère que le clivage des cristaux s'effectue préférentiellement suivant les plans $(1\bar{1}0)$.

Nous avons essayé de donner ici un bref aperçu du comportement des fibres cellulosiques ayant les structures les plus fréquemment rencontrées (cellulose I et cellulose II) dans des milieux actifs variés. Les informations citées plus haut nous permettent de nous rendre compte que le gonflement est fortement influencé par la structure de la cellulose. Malgré quelques propositions avancées, les raisons de ce phénomène ne sont pas élucidées à l'heure actuelle. De plus, il semble que l'identification du type du gonflement n'est pas toujours aisée.

En ce qui concerne le système N-méthylmorpholine-N-oxyde / eau qui est l'objet de notre étude, seul le comportement des fibres de cellulose native a été examiné et cela dans une région où la teneur en eau n'excède pas 28%. Nous avons donc mené l'étude de ce système à la fois en élargissant la gamme de sa teneur en eau et en étudiant le comportement des fibres de cellulose régénérée.

III.2. Etude expérimentale du gonflement des fibres de cellulose dans les mélanges NMMO-eau

III.2.1 Matériaux et techniques expérimentales

Nous avons étudié deux types de fibres cellulosiques en provenance des entreprises Lenzing et Spontex. D'une part, les fibres des celluloses natives de différentes origines que nous utiliserons par la suite pour la préparation et l'étude des solutions cellulose-NMMO-eau (Chapitres IV et V). D'autre part, les fibres filées issues de différents procédés tels que viscose et NMMO.

Les caractéristiques des fibres des celluloses natives Viscokraft LV5, Buckeye VFC et Borregaard LV sont données dans le Tableau I.2 du Chapitre I. Notons que le taux de cristallinité de ces fibres avoisine 50%. Nous avons également étudié des fibres de coton et du lin dont le taux de cristallinité est plus élevé et atteint 70%.

Les fibres filées se différencient par leurs titres exprimés en dtex (dtex = grammes/10000m) et donc par leur masse linéique. Les fibres issues du procédé viscose (Viscose sateri, Viscose sniace et Viscose modal) sont caractérisées par une section irrégulière. Les fibres Viscose modal sont réputées d'être plus résistantes à l'état humide. La section des fibres issues du procédé NMMO (Lyocell et Bacell Green b) est circulaire ou ovale.
Le taux de cristallinité mentionné pour les fibres viscose est variable mais avoisine généralement les 30% ; celui des fibres issues du procédé NMMO est un peu plus élevé, environ 40%. Les cristallites sont plus longs et plus fins dans les fibres issues du procédé NMMO. L'orientation des cristallites est importante pour les deux types de fibres mais l'orientation des zones amorphes est plus élevée dans le cas des fibres issues du procédé NMMO. Ces propriétés confèrent aux fibres issues du procédé NMMO une meilleure résistance dans les états sec et humide et une moindre déformation à la rupture.
Il faut ajouter que pour les fibres Lyocell et Bacell Green b qui sont issues du même procédé, la différence réside dans le fait que les premières proviennent directement d'une ligne de production (elles n'ont donc subi aucun traitement) tandis que les dernières ont été conditionnées comme le sont les fibres destinées à une utilisation ultérieure. Les fibres issues du procédé viscose ont également subi un traitement en vue de leur commercialisation.

En fonction de la concentration désirée, les mélanges NMMO-eau ont été préparés par la dilution de la NMMO contenant 3% ou 50% d'eau (Aldrich) dans l'eau déminéralisée (Prolabo).

Les observation en microscopie optique ont été menées à l'aide d'un appareil Leitz Metallux 3 en réflexion de lumière et en transmission de lumière entre polariseur et analyseur croisés. La cinétique du gonflement et/ou la dissolution des fibres ont été étudiées grâce à un suivie visuel. L'échantillon contenant des fibres de cellulose fixées entre deux lamelles de verre où l'on a introduit un mélange NMMO-eau, a été placé dans la platine chauffante Linkam THMS 600 stabilisé à la température désirée. Les images enregistrées à l'aide d'une caméra CCD, ont été analysées par la suite. Les courbes présentent l'évolution du taux de gonflement (rapport entre le diamètre à l'instant t et le diamètre initial d'une fibre) en fonction du temps.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été menées sur plusieurs types d'échantillons : les fibres originales des celluloses natives et les fibres filées, ces mêmes fibres après un séjour dans des mélanges NMMO-eau et enfin les fibres lavées et séchées. Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un goniomètre Philips qui permet d'enregistrer l'intensité du rayonnement diffracté pour chaque angle θ. Le faisceau est celui de la raie Cu K_α (λ=0,15405nm). La puissance du générateur des rayons X est de 1200W. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans la gamme 2θ [0° ; 40°] avec le pas de 0,04°.

La description du comportement des fibres régénérées et des fibres de celluloses natives est faite dans l'ordre d'augmentation de la teneur en eau des mélanges NMMO-eau. L'article de Chanzy fournit les informations nécessaires sur l'évolution de la structure des fibres dans les mélanges NMMO-eau de faible teneur en eau (0% -28%). Nous allons donc présenter très brièvement cette partie et nous allons focaliser nos recherches sur le comportement de deux types de fibres en présence des mélanges dont la teneur en eau est égale ou supérieure à 28%.

III.2.2 Résultats et discussion

III.2.2.1 Comportement des fibres de cellulose dans les mélanges NMMO-eau avec une teneur en eau inférieure à 28%

Dans le mélange NMMO-eau à **14% d'eau en poids** et à une température de 95°C, la dissolution se produit en général sans gonflement préalable. Les fibres de chaque type sont dissoutes mais le temps de dissolution est variable.

Les fibres filées sont dissoutes en quelques dizaines de secondes tout au plus. Le temps de dissolution est de 20s pour les fibres Bacell Green b 1,3dtex, 40s pour les fibres Viscose modal 1dtex, 60s pour les fibres Viscose sateri 0,7dtex, 80s pour les fibres Viscose sateri 1,7dtex et de 150s pour les fibres Viscose sniace 1,7dtex. La Figure III.6 montre la dissolution des fibres Bacell Green b.

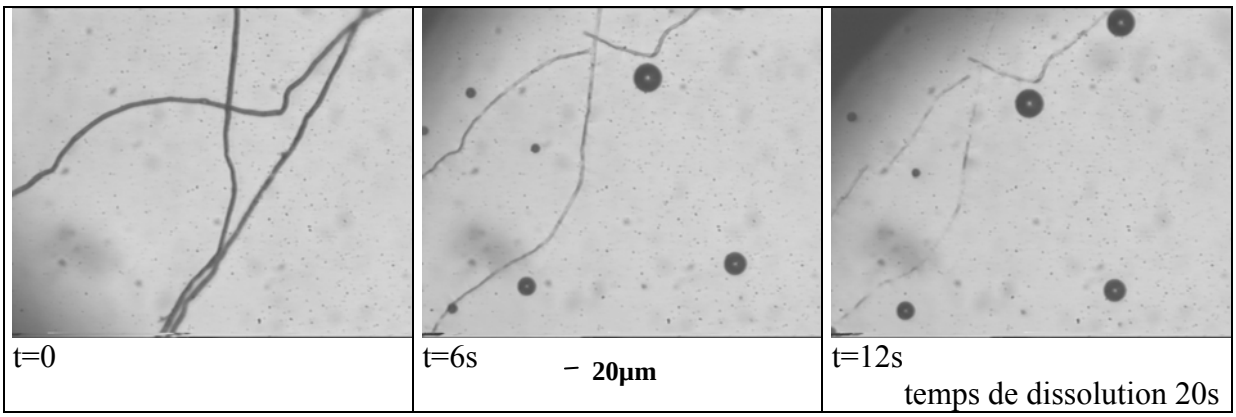


Figure III.6 Dissolution de fibres Bacell Green b 1,3dtex dans le mélange NMMO-eau à 14% d'eau, T=95°C.

Les fibres de cellulose native sont d'abord fractionnées et les tronçons formés sont dissous à des vitesses différentes. La dissolution complète a lieu au bout de 117s pour Borregaard, 185s pour Buckeye VFC (Figure III.7) et 200s pour Viscokraft LV5.

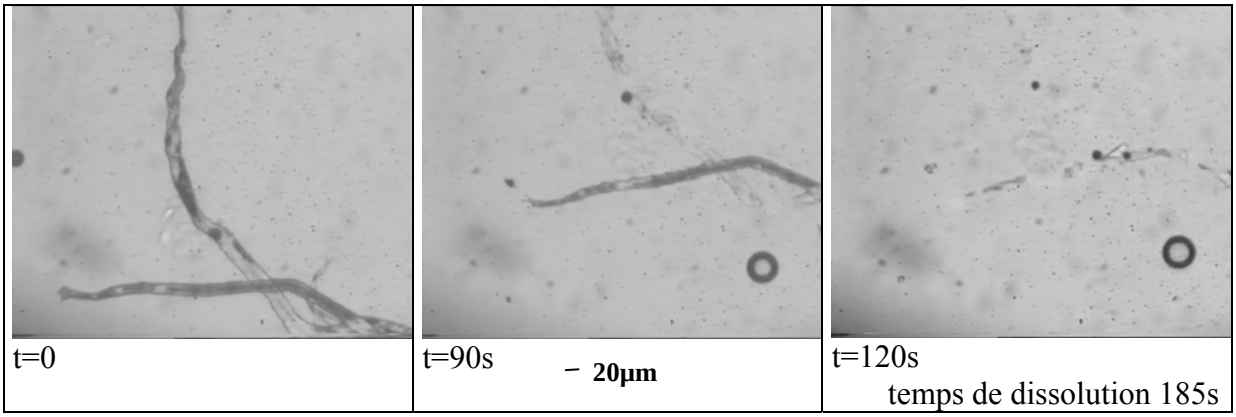


Figure III.7 Dissolution de fibres de cellulose Buckeye VFC dans le mélange NMMO-eau à 14% d'eau, T=95°C.

La différence du comportement vis-à-vis de la dissolution est très nette entre les fibres régénérées qui se dissolvent en quelques secondes et les fibres natives qui se dissolvent en quelques centaines de secondes. L'accessibilité des régions cristallines via les zones amorphes en est une des causes, les régions amorphes des celluloses régénérées étant plus perméables aux solvants.

Dans le mélange NMMO-eau à **20% d'eau en poids** et à 95°C il arrive qu'une phase de gonflement précède la dissolution. Le gonflement peut être homogène le long de la fibre, c'est le cas pour le coton, le lin et toutes les fibres filées (Figure III.8). Il peut être inhomogène comme dans le cas des celluloses Viscokraft LV5, Borregaard LV et Buckeye VFC. Dans ce dernier cas on observe la formation de ballons le long des fibres, comme c'est représenté sur les photographies (Figure III.9).

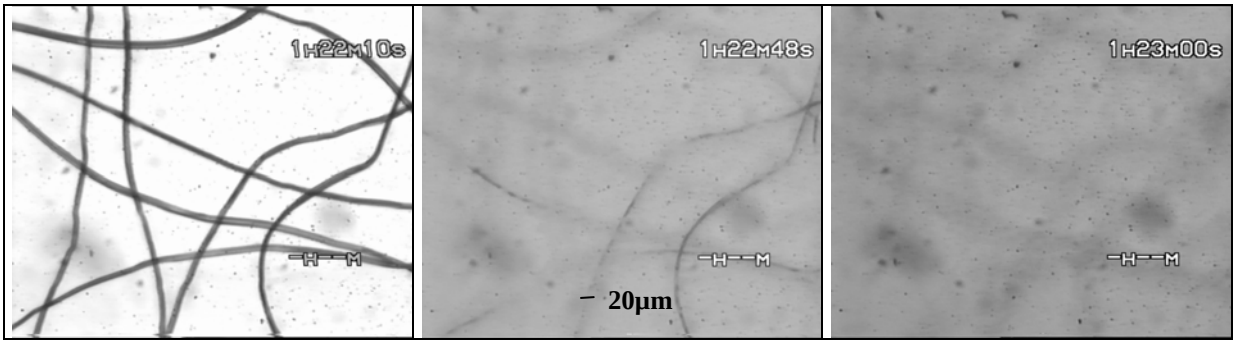


Figure III.8 Dissolution de fibres Bacell Green b 1,3dtex dans le mélange NMMO-eau à 20% d'eau, T=95°C.

Pratiquement toutes les fibres filées sont dissoutes en moins de 2 minutes. Environ une heure est nécessaire pour la dissolution des fibres de la cellulose Viscokraft LV5. Les fibres du coton et du lin ne sont pas dissoutes. Ceci est probablement dû à leur très forte masse molaire qui diminue la solubilisation possible dans les solvants.

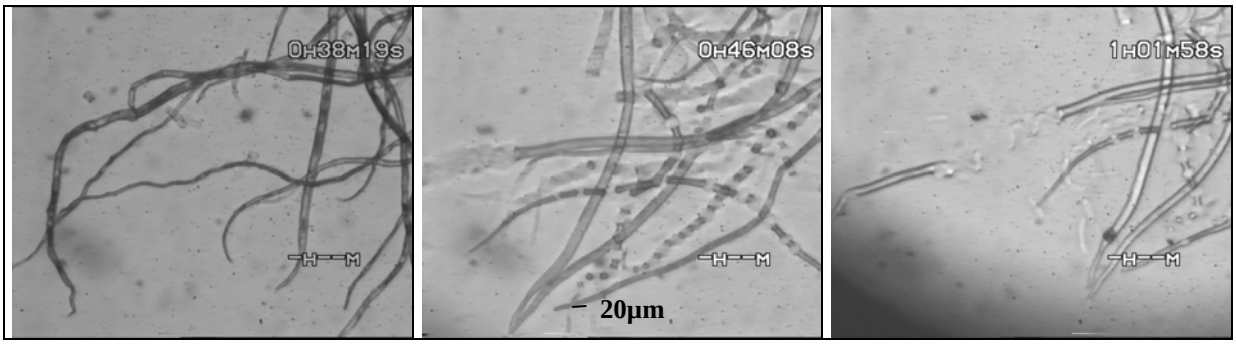


Figure III.9 Dissolution de fibres de cellulose Buckeye VFC dans le mélange NMMO-eau à 20% d'eau, T=95°C.

Dans les mélanges à **23% d'eau en poids** et à 95°C les fibres Viscose sateri 0,7dtex sont dissoutes au bout de 50s. Les fibres Viscose sateri 1,7dtex subissent un gonflement avant la dissolution. La Figure III.10 illustre ce processus. On peut noter que l'accroissement du diamètre s'accompagne d'un fractionnement de la fibre qui débute à la surface et se propage vers le centre de celle-ci. La taille de ces fragments est de quelques micromètres environ.

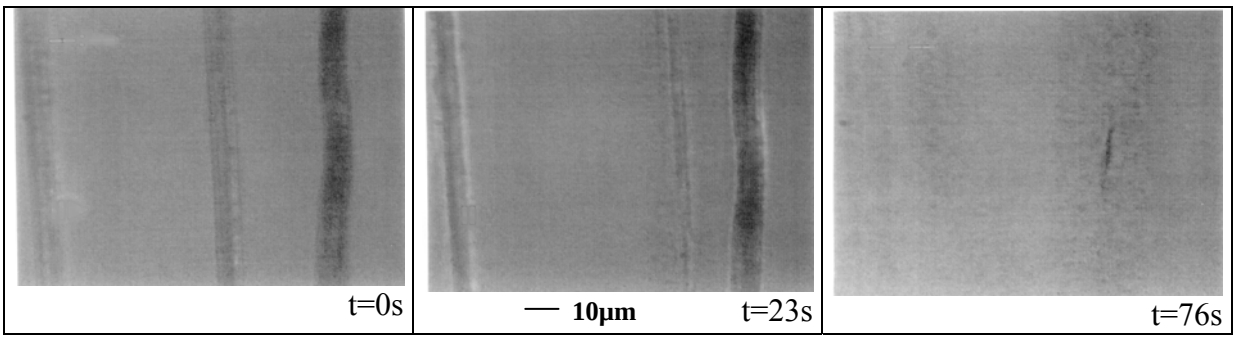


Figure III.10 Gonflement d'une fibre Viscose sateri 1,7dtex dans le mélange NMMO-eau à 23% d'eau à 95°C.

La dissolution des fibres Viscose modal 1dtex est précédée par le gonflement. Le processus est illustré sur la Figure III.11.

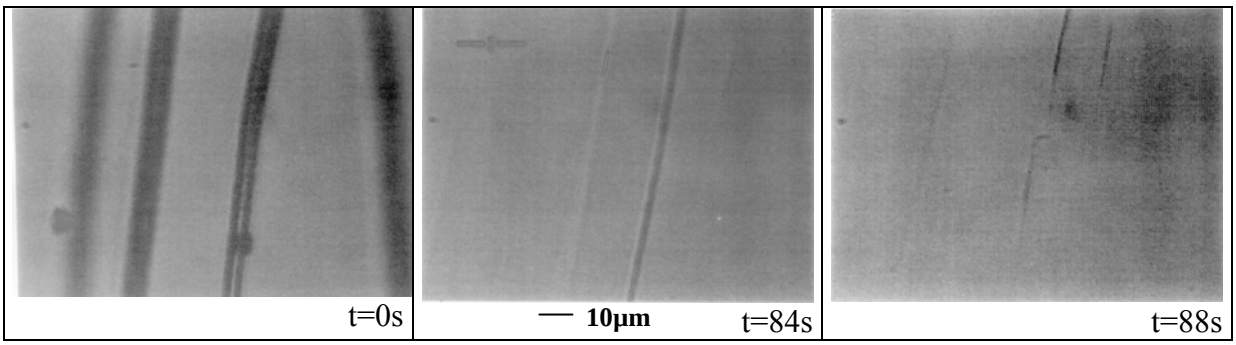


Figure III.11 Gonflement d'une fibre Viscose modal 1dtex dans le mélange NMMO-eau à 23% d'eau à 95°C.

Les fibres Bacell Green b 1,3dtex subissent également un gonflement mais contrairement aux autres fibres ne semblent pas se dissoudre. Ce processus est illustré sur la Figure III.12.

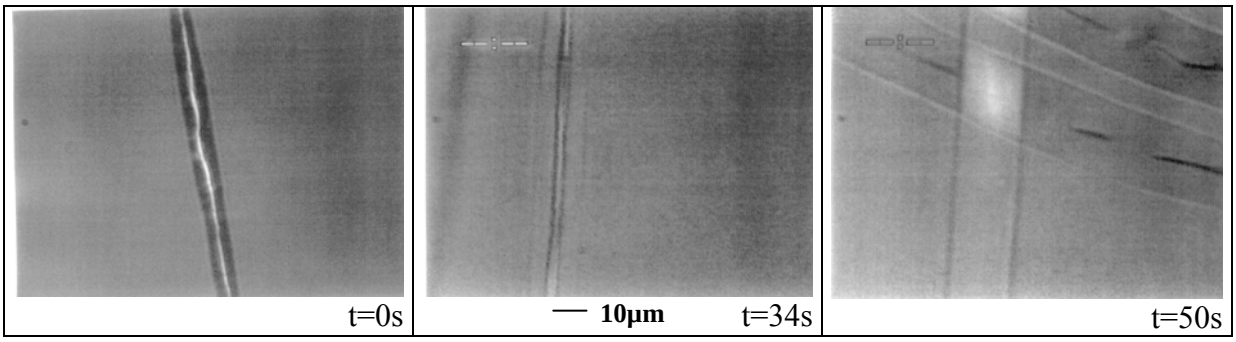


Figure III.12 Gonflement d'une fibre Bacell Green b 1,3dtex dans le mélange NMMO-eau à 23% d'eau à 95°C.

Les fibres Lyocell 1,3dtex se comportent de la même façon que les fibres Bacell Green b 1,3dtex (Figure III.13).

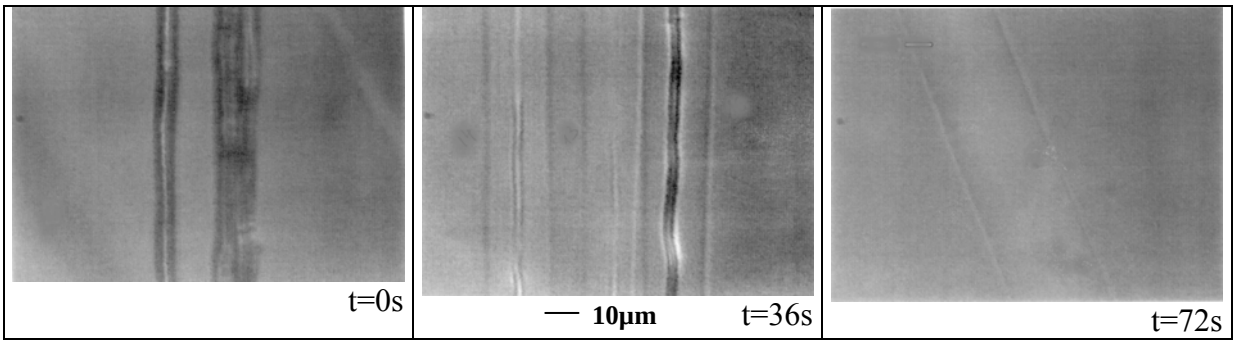


Figure III.13 Gonflement d'une fibre Lyocell 1,3dtex dans le mélange NMMO-eau à 23% d'eau à 95°C.

La cinétique du gonflement des fibres de cellulose régénérée décrites plus haut est représentée sur la Figure III.14.

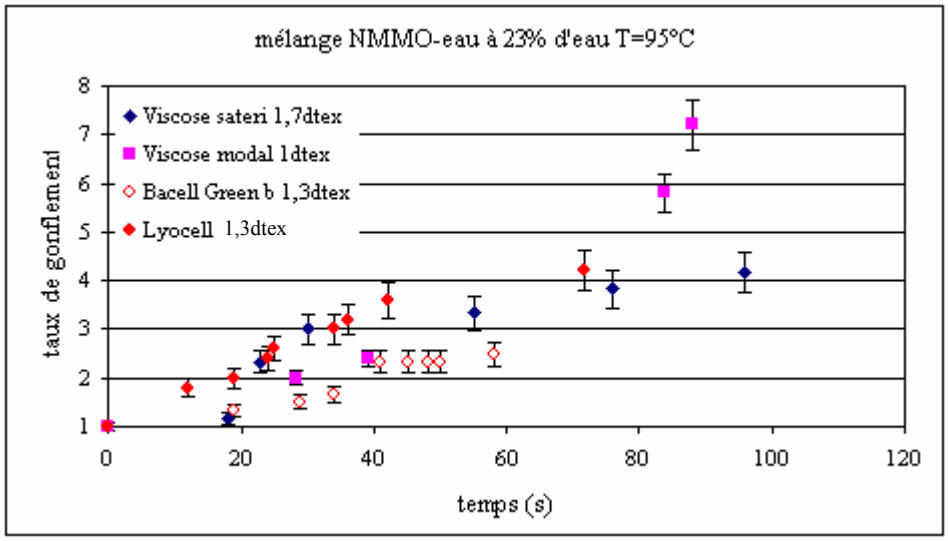


Figure III.14 Cinétique de gonflement des fibres filées dans le mélange NMMO-eau à 23% d'eau à 95°C

Le comportement des fibres de cellulose native est tout à fait différent dans ces conditions.
La formation de ballons commence au bout d'environ trois heures. Petit à petit les ballons grossissent et disparaissent en laissant des tronçons de fibres flotter dans la solution. La dissolution complète n'est pas observée même ou bout de deux jours. La Figure III.15 présente l'évolution de fibres de cellulose Buckeye VFC dans le mélange NMMO-eau à 23% d'eau maintenu à 95°C.

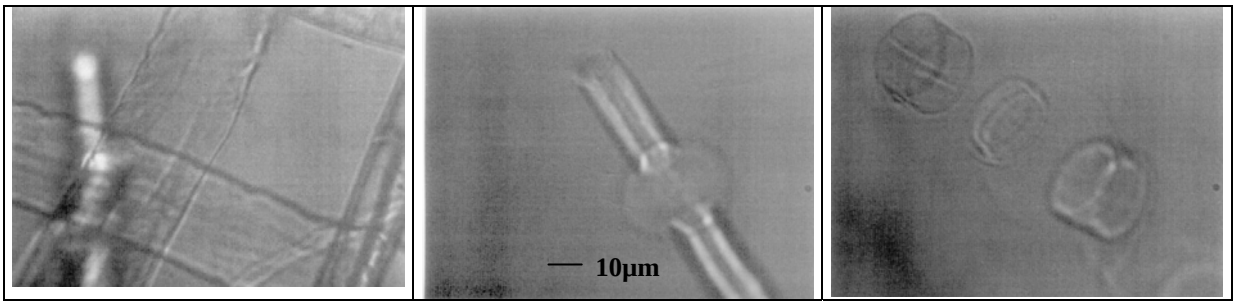


Figure III.15 Gonflement de fibres de cellulose Buckeye VFC dans le mélange NMMO-eau à 23% d'eau à 95°C.

III.2.2.2 Conclusion sur la dissolution et le gonflement dans des mélanges à teneur en eau inférieure à 28% en poids

En somme, le comportement des fibres de cellulose native (cellulose I) dans des mélanges NMMO-eau dont la teneur en eau est inférieure à 28% est en accord avec des données publiées [Chanzy *et al.*, 1983]. Le comportement des fibres de cellulose régénérée (cellulose II) est différent. En effet, les fibres de cellulose régénérée peuvent être dissoutes dans des

mélanges NMMO-eau dont la teneur en eau est plus élevée que celle nécessaire à la dissolution des fibres de cellulose native. Ceci est en accord avec les considérations évoquées dans la partie bibliographique. Nous avons mentionné que la cellulose dont la structure est caractérisée par la quantité importante de la phase désordonnée et/ou des cristallites de petite taille, gonfle plus et plus facilement que la cellulose où l'on trouve la quantité importante de la phase cristalline et/ou des cristallites sont de grande taille [Ott *et al*., 1954]. Ceci est en accord avec nos résultats puisque le taux de cristallinité des fibres de cellulose native est plus élevé que celui des fibres de cellulose régénérée et que la taille des cristallites est plus élevée pour les fibres de cellulose native que pour les fibres de cellulose régénérée (7nm et 4nm respectivement). Un autre fait intéressant est que les fibres issues du procédé NMMO semblent résister mieux que les fibres issues du procédé viscose au gonflement et à la dissolution. C'est ce que l'on observe dans le mélange NMMO-eau à 23% d'eau. Là encore, une des explications possibles de ce phénomène peut être liée à la différence des taux de cristallinité qui caractérisent les deux types de fibres (environ 40% pour les fibres issues du procédé NMMO et 30% pour les fibres viscose).

III.2.2.3 Comportement des fibres de cellulose dans le mélange NMMO-eau à 28% d'eau

Chanzy a indiqué que pour les mélanges NMMO-eau la teneur d'eau de 28% environ constitue une limite entre les régions active et non-active vis-à-vis de la cellulose. Nous avons tenté d'apporter plus de précisions quant au comportement des fibres de cellulose native et de cellulose régénérée dans ces conditions.

Dans le mélange NMMO-eau **à 28% d'eau en poids** la dissolution des fibres n'est plus observée. Les fibres de cellulose régénérée présentent un gonflement qui est moins important que dans le cas précédent (mélange NMMO-eau à 23% d'eau). Le comportement des fibres Viscose sateri 0,7dtex est illustré sur la Figure III.16 et celui des fibres Viscose sateri 1,7dtex sur la Figure III.17.

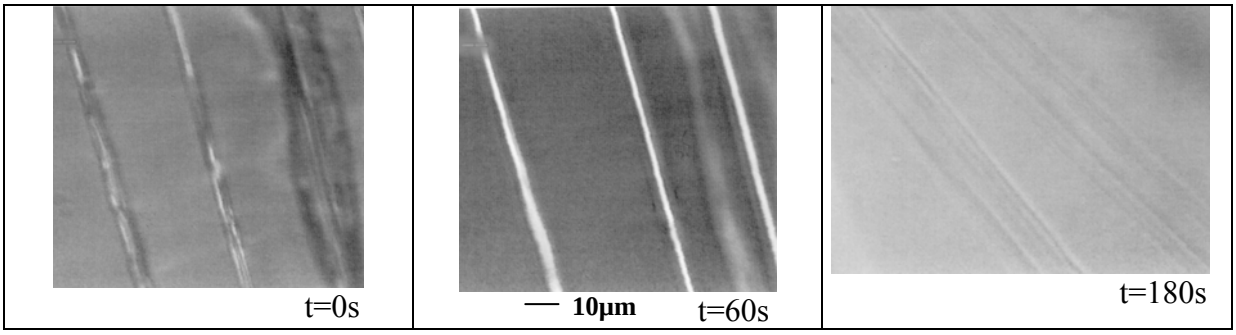


Figure III.16 Gonflement de fibres Viscose sateri 0,7dtex dans le mélange NMMO-eau à 28% d'eau à 95°C.

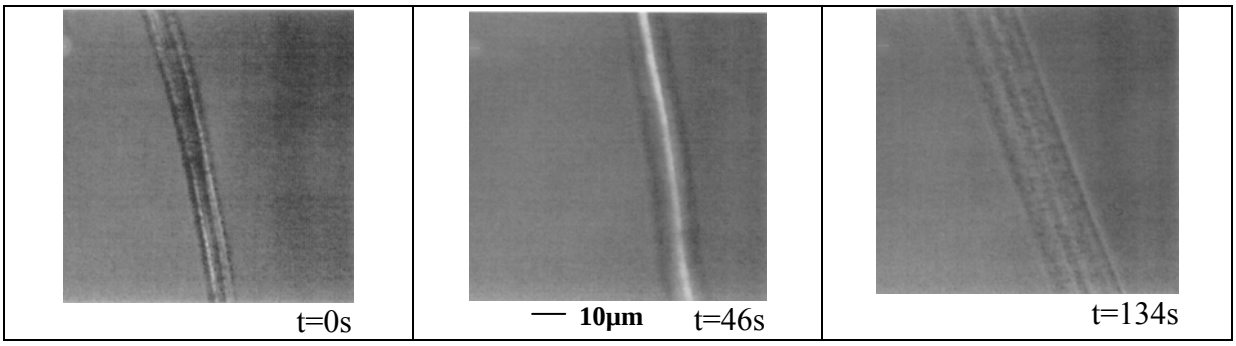


Figure III.17 Gonflement de fibres Viscose sateri 1,7dtex dans le mélange NMMO-eau à 28% d'eau à 95°C.

Les fibres Viscose modal 1dtex, Lyocell 1,3dtex et Bacell Green b 1,3dtex se comportent de la même façon que dans le cas du mélange NMMO-eau à 23% d'eau bien que leur taux de gonflement soit plus faible.

La Figure III.18 illustre la cinétique du gonflements des fibres filées dans ces conditions. Le taux de gonflement à l'équilibre est dans ces conditions deux fois plus faible que dans le cas précédent. Il est d'autant plus important que la masse linéique est faible.

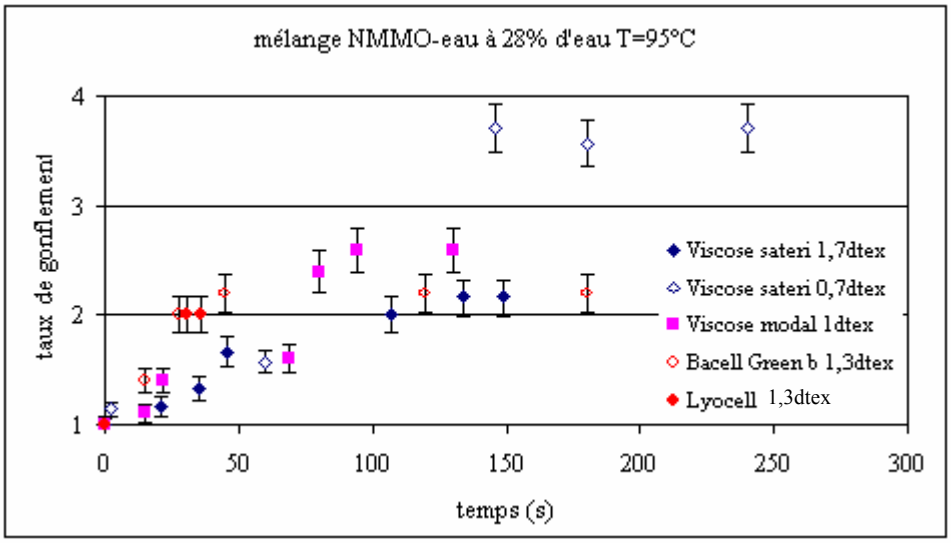


Figure III.18 Cinétique de gonflement des fibres filées dans le mélange NMMO-eau à 28% d'eau et à 95°C.

Quant au comportement des fibres de cellulose native, dans ces conditions les fibres Viscokraft LV5, Borregaard LV et Buckeye VFC présentent quelques rares ballons qui apparaissent au bout de plusieurs heures. Le gonflement n'est pas observé pour les fibres du coton et du lin.

Comme nous l'avons mentionné dans la partie bibliographique, l'augmentation du volume de l'échantillon résulte du gonflement intercristallin. Mais quels sont les changements que subit la structure cristalline des fibres de cellulose régénérée (cellulose II) lors du séjour dans le mélange NMMO-eau à 28% d'eau ? Ces changements sont-ils comparables dans le cas des fibres issues de différents procédés ? Et qu'en est-il des différences qu'il peut y avoir entre les

réponses de la cellulose native et la cellulose II ? Pour tenter de répondre à toutes ces questions, nous avons effectué une analyse aux rayons X des différents types de fibres ayant subi un séjour dans ce milieu.

La Figure III.19 présente les diffractogrammes des fibres régénérées issues du procédé NMMO (courbe 1) et après un séjour d'une journée dans le mélange NMMO-eau à 28% d'eau maintenu à 50°C (courbe 2). La Figure III.20 présente les diffractogrammes correspondant aux fibres issues du procédé viscose, non traitées (courbe 1) et après un séjour d'une journée dans le mélange NMMO-eau à 28% d'eau maintenu à 50°C (courbe 2).

On constate que la réponse des fibres de cellulose régénérée issues des procédés différents est identique. On notera également que l'effet produit par l'action du mélange NMMO-eau est réversible car le diffractogramme retrouve son aspect initial après le lavage et le séchage des fibres. Nous analyserons ces clichés à la lumière des expériences avec les mélanges plus concentrées en eau

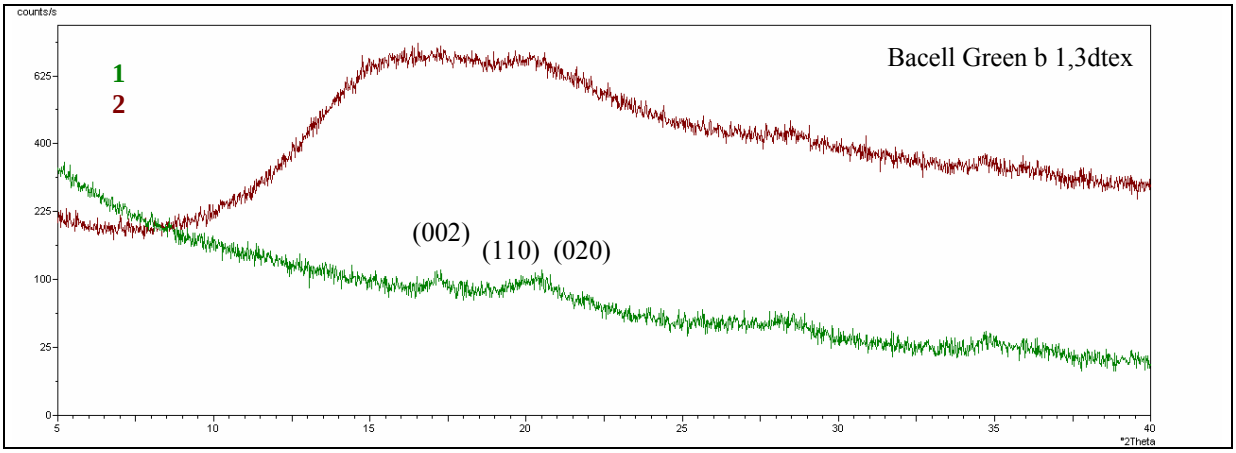


Figure III.19 Diffractogrammes aux rayons X des fibres Bacell Green b 1,3dtex : 1 – fibres originales et 2 – fibres après un séjour de 24 heures dans le mélange NMMO-eau à 28% d'eau et à 50°C.

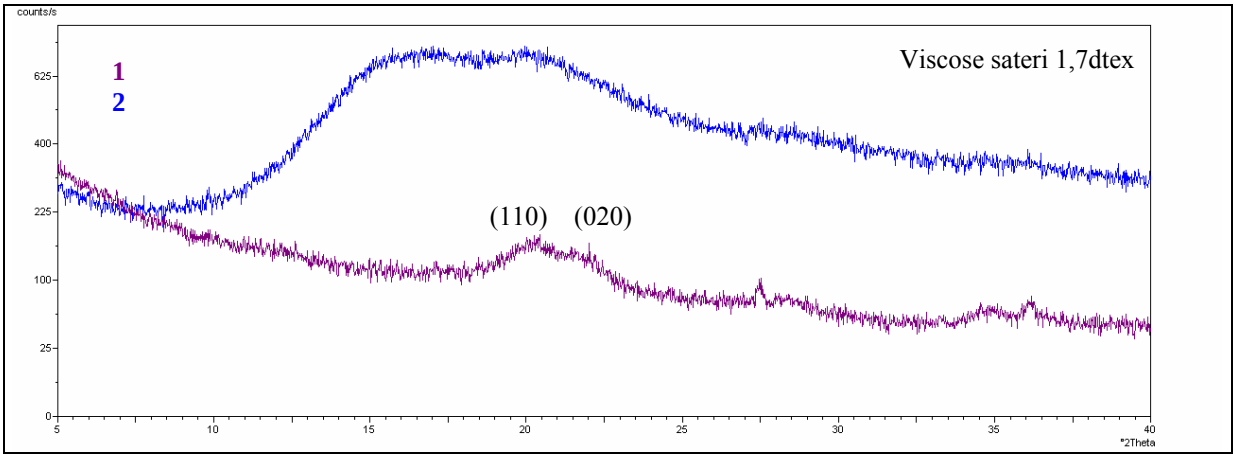


Figure III.20 Diffractogrammes aux rayons X des fibres Viscose sateri 1,7dtex : 1 – fibres originales et 2 – fibres après un séjour de 24 heures dans le mélange NMMO-eau à 28% d'eau et à 50°C.

En ce qui concerne le comportement des fibres de la cellulose native, les diffractogrammes issus des analyses de la cellulose Buckeye VFC (Figure III.21) montrent l'évolution subie par le matériau lors de son séjour dans un mélange NMMO-eau à 28% d'eau et à 50°C. L'effet du solvant se manifeste par la diminution progressive de tous les pics observée sur le diffractogramme. On peut constater que la perte de l'organisation produite par l'action du solvant est réversible. En effet, le spectrogramme des fibres de cellulose native après un lavage et un séchage retrouve son aspect initial.

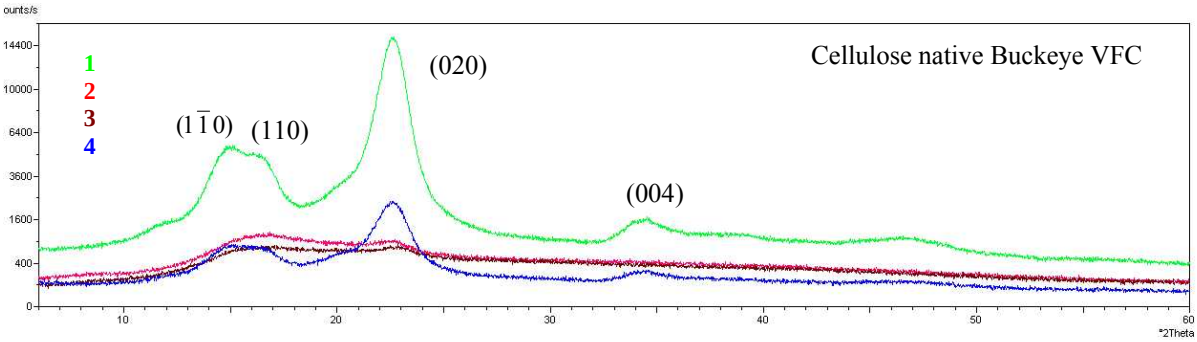


Figure III.21 Diffractogrammes aux rayons X des fibres de la cellulose native Buckeye VFC : 1 – sans traitement, 2 – après un séjour d'une heure dans le mélange NMMO-eau à 28% d'eau et à 50°C, 3 – après un séjour de 12 heures dans les mêmes conditions et 4 – l'échantillon 3 après lavage de 3 heures dans l'eau à 80°C et séchage.

Nous avons vu que les fibres, aussi bien de cellulose native que celles de cellulose régénérée, subissent des changements en présence du mélange NMMO-eau à 28% d'eau. Les observation en microscopie optique ont montré que leur gonflement diffère. Ces faits ont été confirmés par l'analyse aux rayons X. Nos résultats ne permettent pas de proposer un modèle du gonflement dans cette région du diagramme de phases.

III.2.2.4 Comportement des fibres de cellulose dans les mélanges NMMO-eau avec une teneur en eau supérieure à 28%

La suite de notre étude porte sur le comportement de la cellulose native et des fibres filées dans les mélanges NMMO-eau dont la teneur en eau est supérieure à **28%**. Elle a été appelée par Chanzy [Chanzy *et al*., 1983] la région de non-activité pour la cellulose native.

La Figure III.22 présente les taux de gonflement des fibres de cellulose native et des fibres de cellulose régénérée enregistrés au bout d'un séjour de 6 jours dans les mélanges NMMO-eau avec des teneurs en eau variant entre 35% et 100%. On constate que le gonflement des fibres natives est très faible et ne semble pas dépendre ni de la teneur en eau des mélanges ni de la température. Le gonflement des fibres régénérées est plus important, sa dépendance de la teneur en eau semble s'accentuer lorsque la température augmente.

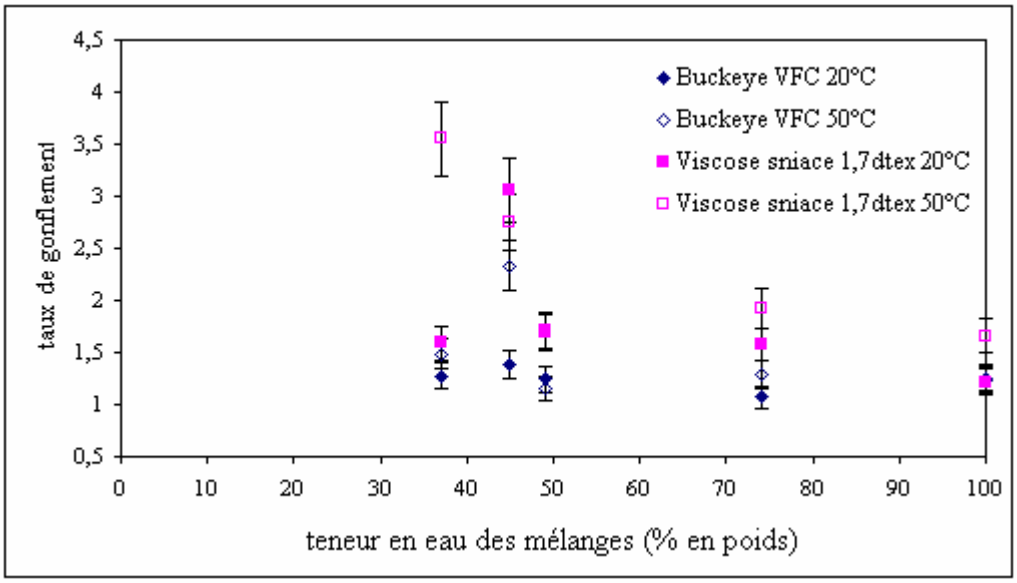
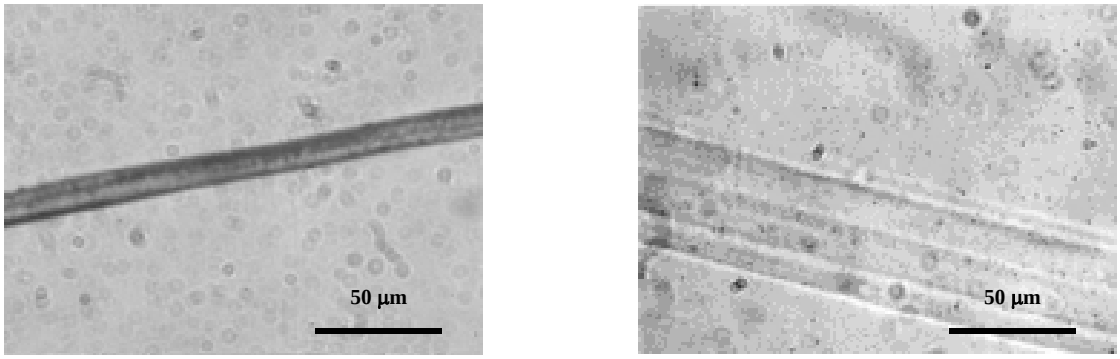
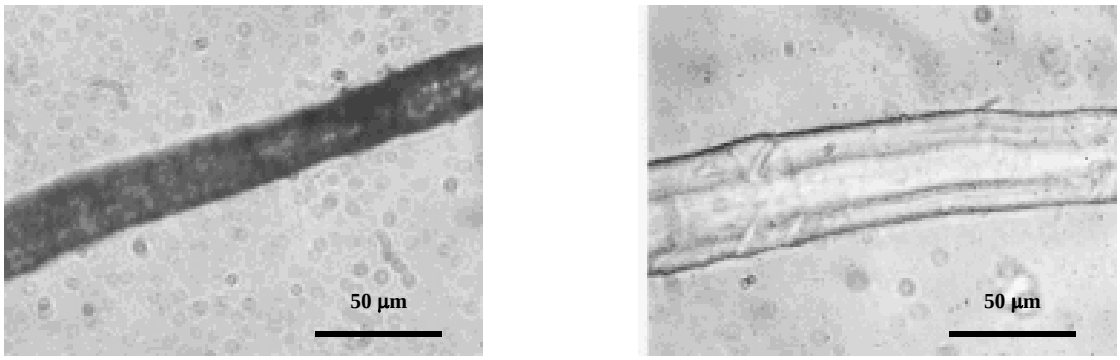


Figure III.22 Taux de gonflement atteint par différentes fibres après un séjour de 6 jours dans les mélanges NMMO-eau à teneur en eau et température variables.

Les photographies sue la Figure III.23 montrent les changements que les fibres de la fibre Viscose sniace 1,7dtex et de la cellulose native Buckeye VFC ont subis au bout d'un séjour de 6 jours dans un mélanges NMMO-eau à 36% d'eau à 50°C.



Viscose sniace 1,7dtex



Buckeye VFC

Figure III.23 Changements enregistrés pour les fibres filées Viscose sniace 1,7dtex et les fibres de cellulose native Buckeye VFC après un séjour de 6 jours dans le mélange NMMO-eau à 36% d'eau et à 50°C.

Bien que le suivi de la cinétique du gonflement soit très laborieux dans ces conditions, nous avons tenté de quantifier ce processus dans le cas des fibres de cellulose régénérée. La Figure III.24 présente la cinétique de gonflement à différentes échelles de deux fibres filées Viscose sniace 1,7dtex immergées dans un mélange NMMO-eau à 36% d'eau et maintenu à 50°C. On peut noter que l'essentiel du gonflement s'accomplit en une journée environ. Le gonflement est assez rapide pendant les deux premières heures ; il devient plus lent au cours des heures qui suivent. De la pente à l'origine de la courbe il est possible d'estimer la vitesse du gonflement initiale qui est de $5{,}2 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$.

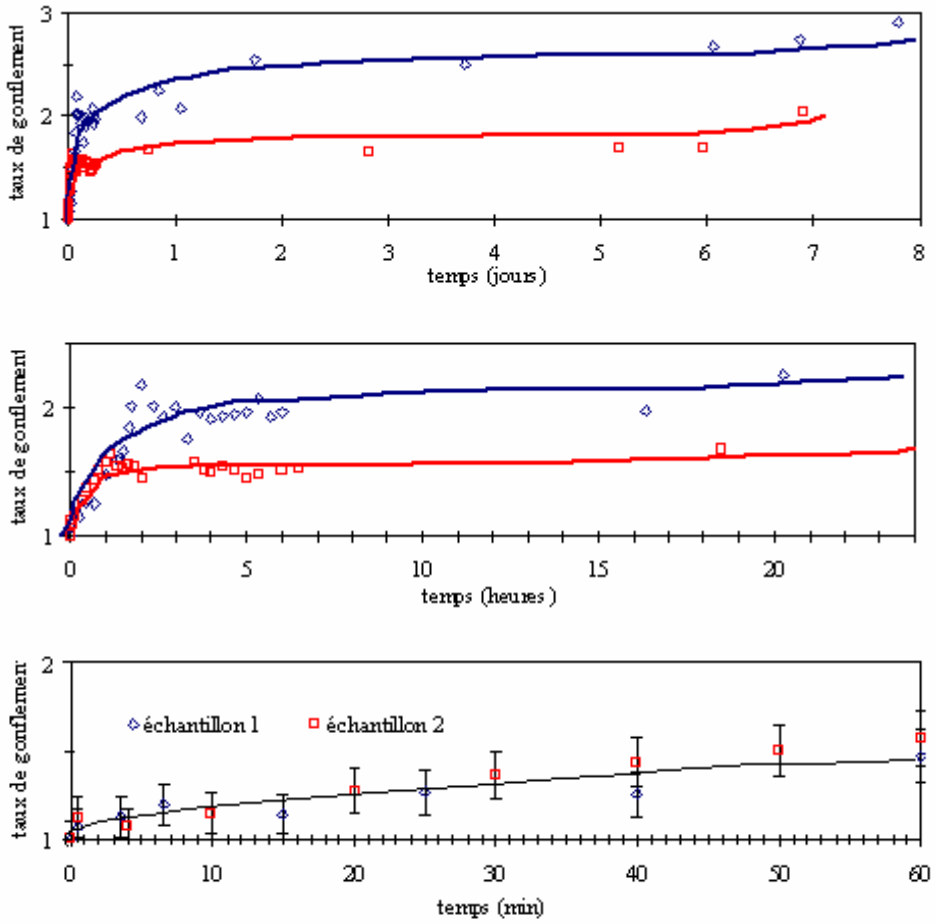


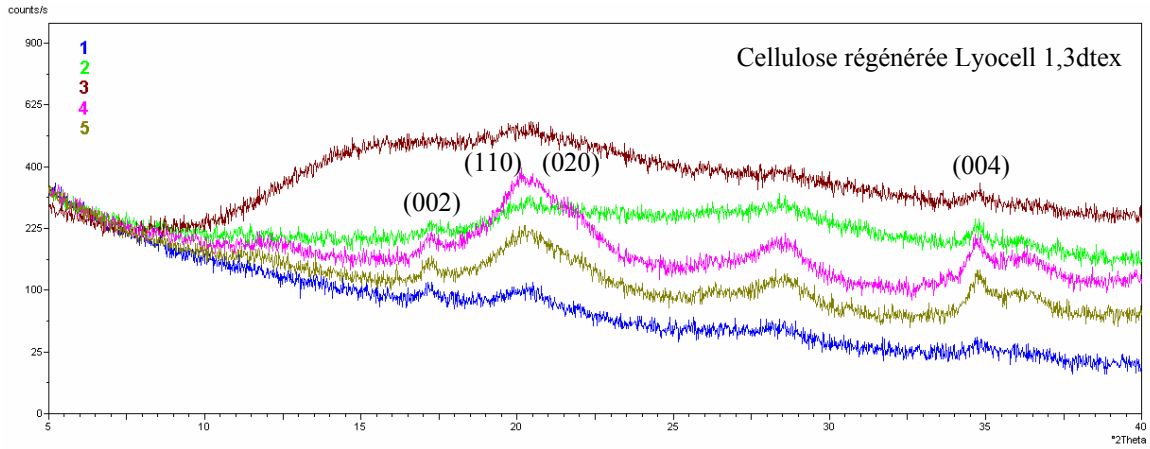
Figure III.24 Cinétique de gonflement de deux fibres de Viscose sniace 1,7dtex dans un mélange NMO-eau à 36% d'eau et à 50°C.

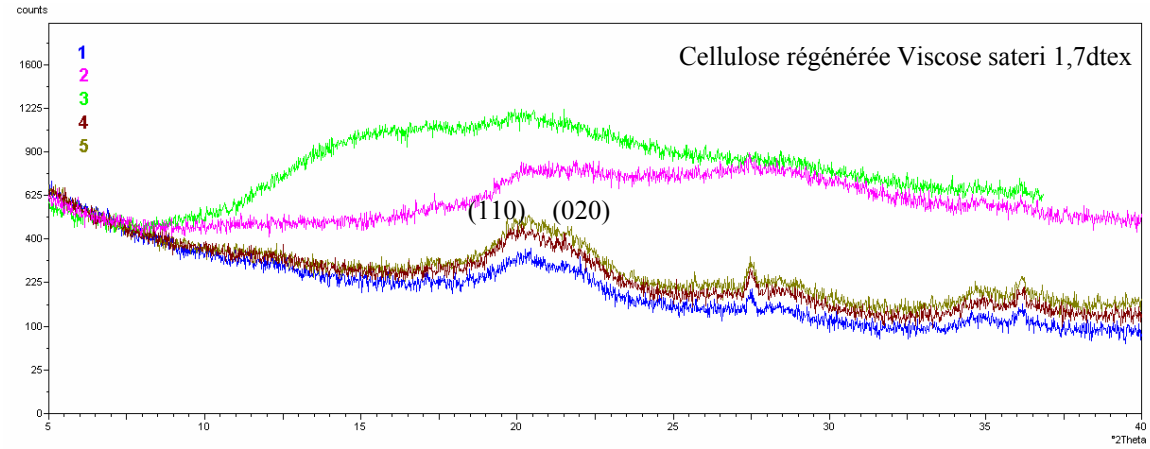
Nous n'avons pas pu observer de changements significatifs de l'aspect des fibres après un séjours dans les mélanges NMMO-eau ayant des teneurs en eau plus élevées. Afin de s'assurer de l'action de ces mélanges sur la structure des fibres filées et des fibres de cellulose native, nous avons effectué les analyses aux rayons X sur les fibres originales, les fibres ayant séjourné dans les mélanges à 50% d'eau et à 90% d'eau durant 24 heures et les fibres lavées et séchées. Ces expériences ont été menées à température ambiante. La Figure III.25 présente les diffractogrammes relatifs à ces expériences.

Les fibres de cellulose régénérée sont affectées par l'action des mélanges NMMO-eau à 50% et à 90% d'eau. Les diffractogrammes issus de l'analyse des fibres gonflées dans le mélange à

50% d'eau ressemble beaucoup aux diffractogrammes observés dans le cas du gonflement dans le mélange à 28% d'eau (Figure III.19 et Figure III.20). La seule différence réside dans le fait que l'intensité du « pic » que l'on distingue vers 2θ=16° semble être plus faible que celle du pic à 2θ=20°. Sur la Figure III.19 et la Figure III.20 ces intensités semblent être identiques. La question concernant l'origine de ce pic se pose alors de nouveau.
L'aspect des courbes correspondant aux fibres de cellulose régénérée gonflées dans le mélange NMMO-eau à 90% d'eau est différent du celui que l'on observe dans le cas du mélange à 50% d'eau. Pour les deux types de fibres on peut distinguer encore les pics significatifs de la cellulose II malgré l'atténuation due à l'intensité accrue du halo amorphe.
Il faut remarquer qu'après le retrait du solvant, le lavage et le séchage, les fibres Viscose sateri retrouvent leur aspect initial tandis que les fibres Lyocell subissent une assez forte augmentation de cristallinité. Ceci montre que l'influence du gonflement est très grande quant à la structuration de la phase amorphe.

Les fibres de cellulose native ne subissent pas de grands changements (Figure III.25). En effet, la hauteur relative des pics correspondant à la diffraction par les plans $(1\bar{1}0)$, (110) et (020) ne change pas mais le pic correspondant à la diffraction par les plans (004) n'est plus discernable lorsque les échantillons subissent l'action des mélanges à 90% et à 50% d'eau (courbes 2 et 3). Après le retrait du solvant, le lavage et le séchage les fibres retrouvent leur aspect initial (courbes 4 et 5).





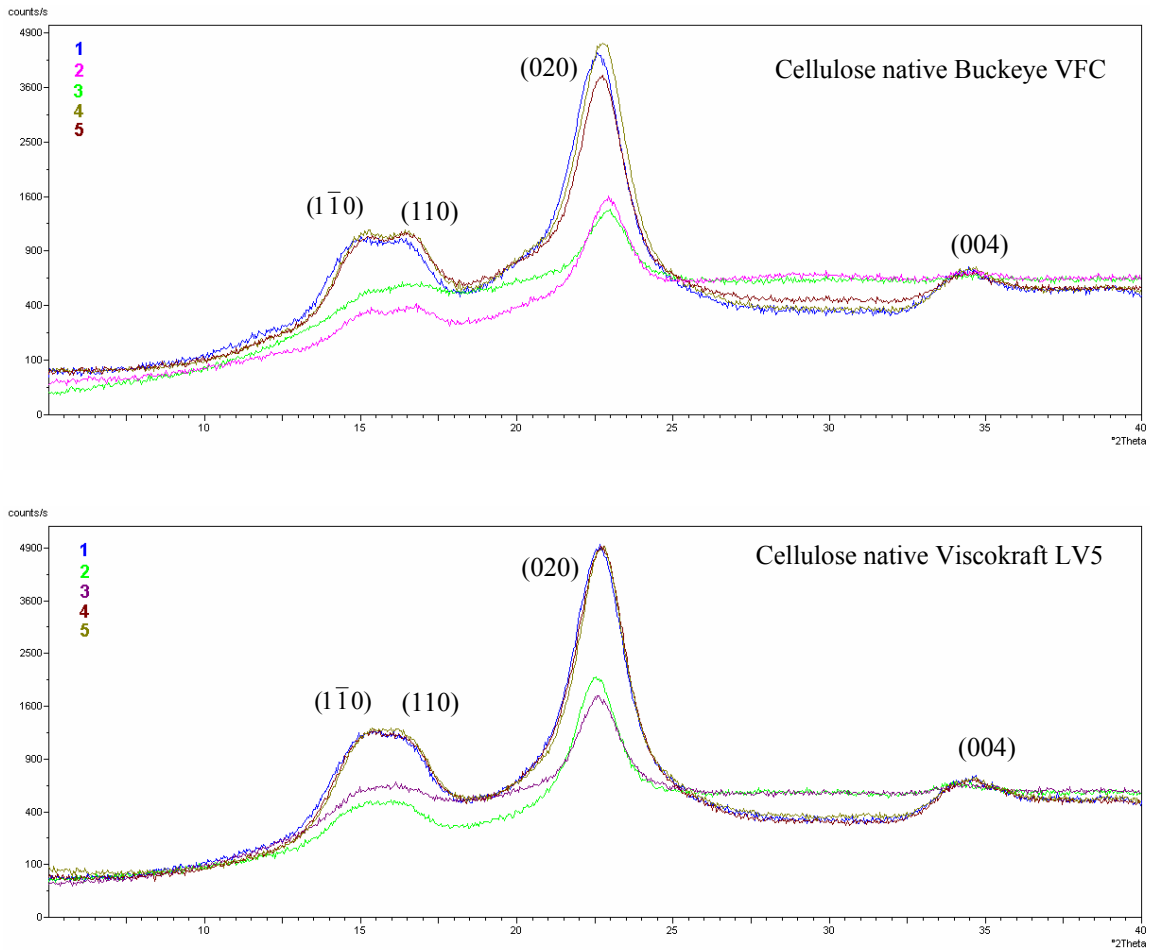


Figure III.25 Diffractogrammes aux rayons X de fibres filées et celles des celluloses natives : 1 – avant traitement, 2 – échantillon 1 après un séjour d'une journée dans le mélange NMMO-eau à 90% d'eau et à température ambiante, 3 – échantillon 1 après un séjour de 24 heures dans le mélange NMMO-eau à 50% d'eau et à température ambiante, 4 – échantillon 2 après lavage et séchage et 5 – échantillon 3 après lavage et séchage.

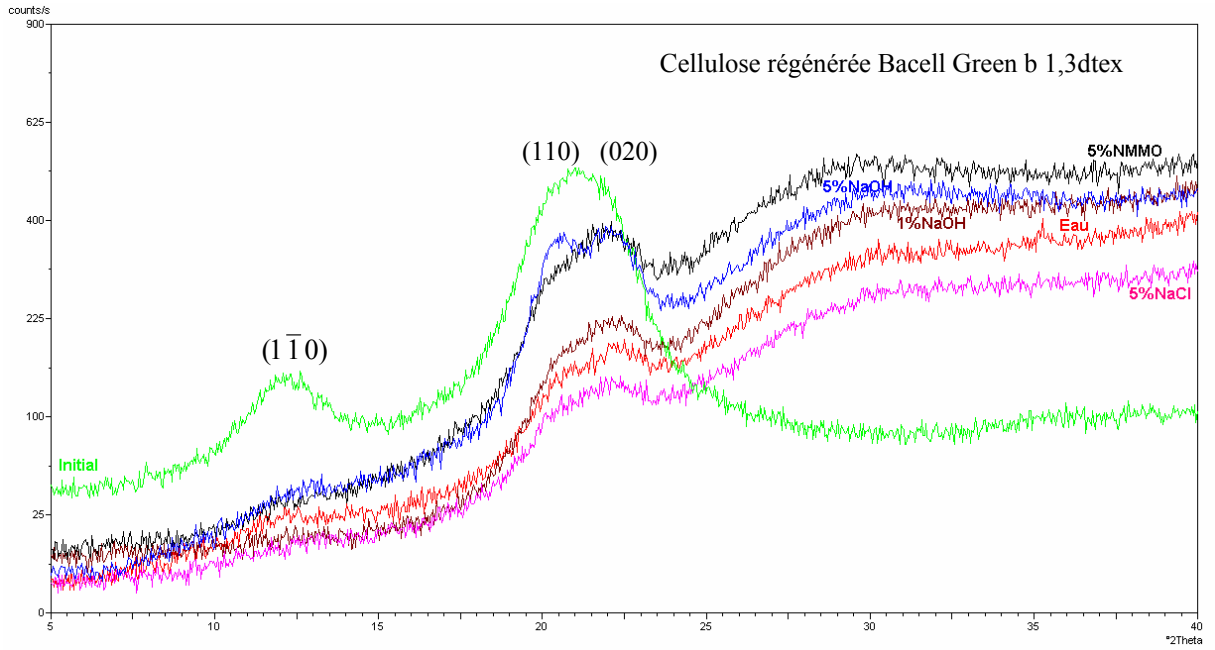
Le résultat très important de cette étude est que les mélanges NMMO-eau dont la teneur en eau est supérieure à 28% exercent une action sur la cellulose. Ceci contredit la conclusion de Chanzy [Chanzy *et al*., 1983] selon laquelle cette région serait inactive. On remarque une nette différence quant à l'action des mélanges NMMO-eau à 50% et à 90% d'eau sur les fibres de cellulose régénérée. Elle n'est pas aussi prononcée dans le cas des fibres de cellulose native.

Des expériences complémentaires ont été effectuées dans le but d'éclaircir la différence du comportement entre les fibres de cellulose native et celles de cellulose régénérée et de tenter d'identifier le type du gonflement. Les diffractogrammes présentés sur la Figure III.26 montrent l'action de différents substances sur les fibres de cellulose régénérée et les fibres de la cellulose native. Les fibres Becell Green b 1,3dtex (cellulose II) et les fibres de cellulose Buckeye VFC (cellulose I) ont subi l'action de l'eau, du mélange NMMO-eau à 95% d'eau, de la solution aqueuse de NaCl à 5% et des solutions aqueuses de NaOH à 1% et à 5% pendant une journée à température ambiante.

On s'aperçoit que l'action de ces différentes substances sur les fibres de cellulose régénérée conduit à un même accroissement d'un halo amorphe aux grands angles. Une autre remarque importante est que l'on n'observe pas de décalage de pics caractéristiques de cellulose II vers les petits angles. Le pic correspondant à la diffraction par les plans $(1\bar{1}0)$ est à peine discernable dans le cas du gonflement des fibres dans l'eau, le mélange NMMO-eau ou les solutions de NaCl ou de NaOH. L'intensité des pics correspondant à la diffraction par les plans (110)/(020) est encore significative sur les diffractogrammes issus de l'analyse des fibres gonflées.

Le gonflement des fibres de la cellulose native dans l'eau, dans le mélange NMMO-eau et dans les solutions aqueuses de NaCl et de NaOH ne provoque pas de décalage des pics caractéristiques de cellulose I. Il faut noter que le rapport entre l'intensité du pic correspondant à la diffraction par les plans (020) et celle des plans $(1\bar{1}0)$/(110) sur les diffractogrammes recueillis à partir des fibres ayant subi l'action des substances actives ne diffère pas de façon significative du rapport entre les intensités de ces mêmes pics sur le diffractogramme initial (fibres non traitées). Il faut également remarquer que l'intensité du halo amorphe semble être plus élevée dans le cas des fibres gonflées que dans les cas des fibres non traitées.

En somme, on peut affirmer que l'action de l'eau ou des solutions aqueuses très faiblement concentrées sur les fibres de cellulose est différente suivant la structure de la cellulose. En effet, la cellulose I est peu sensible à l'action de l'eau, du mélange NMMO-eau à 95% d'eau, des solutions aqueuses de NaOH à 1% et à 5% et de la solutions aqueuse de NaCl à 5% que la cellulose II. Nous pensons que le gonflement de la cellulose I et de la cellulose II dans ces milieux peut être qualifié d'intercristallin car seules les régions amorphes semblent être affectées.



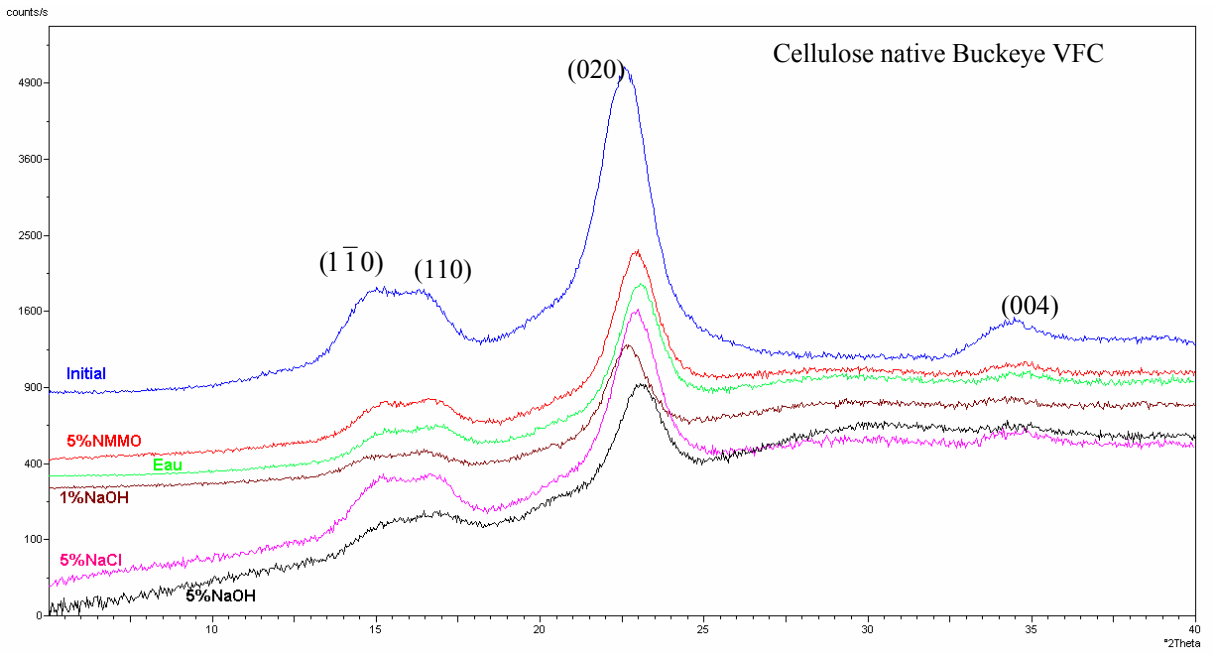


Figure III.26 Diffractogrammes aux rayons X des fibres Bacell Green b 1,3dtex (cellulose régénérée) et Buckeye VFC (cellulose native) avant et après le gonflement dans l'eau, le mélange NMMO-eau à 95% d'eau, la solution aqueuse de NaCl à 5% et las solutions aqueuses de NaOH à 1% et à 5%.

III.2.2.5 Conclusion sur le gonflement dans les mélanges dilués

L'ensemble des travaux présentés ici permet d'avoir une bonne idée du comportement de la cellulose vis-à-vis de substances aqueuses diluées. Le premier résultat, qui était connu, est que la cellulose native et la cellulose régénérée ne se comportent pas de la même façon. La cellulose native est beaucoup moins sensible à l'action des solvants que la cellulose régénérée. Le second résultat est que le gonflement semble n'affecter que les zones amorphes intercristallines, ceci pour les deux types de cellulose. Nous pouvons cependant aller plus loin dans l'interprétation des résultats.

<u>Cellulose régénérée</u>

Les Figure III.19 et Figure III.20 montrent que les pics caractéristiques de la cellulose cristalline sont présents sur la courbe de la cellulose gonflée. Ceci signifie que la structure cristalline n'est pas touchée par le gonflement. Par contre, deux phénomènes importants apparaissent. A un angle 2θ d'environ 16°-17°, un halo apparaît. Cet halo est aussi présent lorsque la teneur en eau des mélanges NMMO-eau est de 50%. Il est donc très probablement dû à une réorganisation de la phase amorphe interstitielle gonflée. Le fait que la position du halo ne soit pas dépendante de la teneur en eau (2θ =16°-17° pour des teneurs en eau de 28% et de 50%) indique que l'on a le même type d'organisation de la phase amorphe. On note que l'intensité du halo comparé à la hauteur du pic correspondant à la diffraction par les plans (110)/(020) est plus importante pour le mélange à 28% d'eau que pour celui à 50%. Il faut donc une certaine quantité de NMMO pour faire gonfler la cellulose amorphe et l'organiser de telle sorte qu'elle diffuse. Le fait que lorsque la teneur en eau des mélanges est supérieure ou égale à 90% le halo ne soit pas observé, confirme le rôle prédominant de la NMMO.

Un deuxième phénomène est clairement visible sur toutes les courbes issues des analyses des fibres gonflées aux rayons X. Il a lieu à fort angle de diffusion, au-delà de 2θ = 20°-25° et il consiste en une forte augmentation de l'intensité à ces angles. Nous voyons sur la Figure III.26 que ce phénomène apparaît dans le cas de tous les mélanges (NaOH-eau, NaCl-eau, NMMO-eau) et aussi dans le cas de l'eau pure. Il est donc dû essentiellement à la présence d'eau, contrairement au halo situé à 2θ =16°-17°. Là encore, l'origine de ce halo n'est pas établie. Des expériences complémentaires sur la mobilité des chaînes et des substances permettraient d'avoir une idée de la structuration de la phase amorphe. La présence de micropores qui est bien connue pour ce qui concerne les fibres régénérées pourrait être à l'origine de ce dernier phénomène.

Cellulose native

La cellulose native montre un très faible gonflement et une signature de celui-ci est peu marquée aux rayons X. En particulier il n'y a pas de halo ni à 16°-17°, ni aux grands angles de diffusion. On note simplement une atténuation de l'intensité diffusée par les plans cristallins, dû à la présence d'un faible halo additionnel.

III.3. Conclusions

Nous avons étudié le comportement de la cellulose native et de la cellulose régénérée dans les mélanges NMMO-eau dans toute la gamme des teneurs en eau.

Dans la région où la teneur en eau des mélanges NMMO-eau se situe entre 0% et 28%, nos résultats concernant le comportement de la cellulose native sont en accord avec ceux publiés par Chanzy [Chanzy *et al*., 1983]. Le gonflement et la dissolution de la cellulose régénérée semblent être plus faciles : les fibres ayant la structure cristalline de la cellulose II gonflent ou sont dissoutes dans les mélanges NMMO-eau dont la teneur en eau est supérieure à celle qui serait nécessaire pour les fibres ayant la structure cristalline de la cellulose I. Ce fait est en accord avec la conclusion de Ott [Ott *et al*., 1954] selon laquelle la cellulose est d'autant plus accessible à l'action d'un solvant que son taux de cristallinité et/ou la taille des cristallites sont faibles.

Nous avons pu montrer que dans la région où la teneur en eau des mélanges NMMO-eau est supérieure à 28%, la cellulose est également affectée. Le gonflement de la cellulose II dans les mélanges NMMO-eau dont la teneur en eau est supérieure à 28% mais ne dépasse pas 50% provoque une organisation dans les régions amorphes qui est due à la pénétration des molécules de la NMMO hydratées. Ceci n'apparaît pas pour la cellulose I. Une étude approfondie de la phase amorphe lorsque la concentration en NMMO est supérieure à 10% semble importante au vu de l'utilisation des étapes de gonflement lors de fabrication d'objets cellulosiques par le procédé NMMO.

Références

[Bochek *et al*., 1988]	Bochek AM, Silinskaya IG, Kalinina NA, Kallistov OV, Sidorovich AV, Petropavlovskii GA *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 61 (1988) 117
[Bochek *et al*., 1990]	Bochek AM, Petropavlovsky GA, Kallistov OV *Cellulose Chemistry and Technology* 24 (1990) 727
[Burchard, 1993]	Burchard W Trends in Polymer Science 1 (1993) 192
[Chanzy *et al*., 1979]	Chanzy H, Dube M, Marchessault RH *Journal of Polymer Science, Polymer Letters* 17 (1979) 219
[Chanzy *et al*., 1983]	Chanzy H, Noe P, Paillet M, Smith P *Journal of Applied Polymer Science : Applied Polymer Symposium* 37 (1983) 239
[Fink *et al*., 2001]	Fink H-P, Weigel P, Purz HJ, Ganster J *Progress in Polymer Science* 26 (2001) 1473
[Franks *et al*., 1979]	Franks NE, Varga JK US Patent 4 145 532 (1979)
[Goikhman *et al*., 1985]	Goikhman ASh, Iovleva MM, Bandurian CI, Ivanova NA, Matsibora NP, Papkov SP *Vysokomolekuliarnye Soyedinenia* A27 (1985) 122 in English
[Golova *et al*., 1987]	Golova LK, Borodina OE, Belousov YuYa, Andreeva IN, Yablochko LP, Papkov SP *Khimicheskie Volokna* 3 (198) 30 (in English)
[Hermans *et al*., 1946]	Hermans PH, Weidinger A *Journal of Colloid Science* 1 (1946) 185
[Hermans *et al*., 1950]	Hermans PH, Vermaas D, Weidinger A *Nature* 165 (1950) 238
[Iovleva *et al*., 1983]	Iovleva MM, Goikhman ASh, Bandurian SI, Papkov SP *Vysokomolekuliarnye Soyedinenia* B25 (1983) 803 (in Russian)
[Iovleva *et al*., 1986]	Iovleva MM, Smirnova VN, Belousov YuYa, Papkov SP *Vysokomolekuliarnye Soyedinenia* A28 (1986) 833 (in English)
[Klemm et al., 1998]	Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W Comprehensive Cellulose Chemistry, VolumeI WILEY-VCH, Weinheim, Germany (1998)

[Moore *et al.*, 1950]	Moore AT, Scott LW, deGruy IV, Rollins ML *Textile Research Journal* 20 (1950) 620
[Novosjolov *et al.*, 1999]	Novosjolov NP, Sachina ES *Cellulose Chemistry and Technology* 33 (1999) 361
[Ott *et al.*, 1954]	Ott E, Spurlin HM, Grafflin MW Cellulose and Cellulose Derivatives, Part I Interscience Publishers, New-York (1954)
[Philipp *et al.*, 1973]	Philipp B, Schleicher H, Wagenknecht W *Journal of Polymer Science* 42 (1973) 1531
[Röder *et al.*, 1999]	Röder T, Morgenstern B *Polymer* 40 (1999) 4143
[Schulz *et al.*, 1998]	Schulz L, Burchard W, Dönges R In T.J. Heinze, W.G. Glasser, Eds., « Cellulose Derivatives, Modifications, Characterization and Nanostructures » ACS Symposium Series 688 (1998) 218
[Schulz *et al.*, 2000]	Schulz L, Seger B, Burchard W *Macromolecular Chemistry and Physics* 201 (2000) 2008
[Stamm, 1964]	Stamm AJ Wood and Cellulose Science Ronald Press, New-York (1964)
[Weigel *et al.*, 1994]	Weigel P, Gensrich J, Fink H-P *Lenzinger Berichte* 9 (1994) 31
[Welo *et al.*, 1952]	Welo LA, Ziffle HM, Loeb L *Textile Research Journal* 22 (1952) 254

IV. Cristallisation des solutions cellulose-NMMO-eau

Ce chapitre, consacré à l'étude de la cristallisation des solutions cellulose-NMMO-eau, a pour but de répondre à plusieurs questions : quel est le composant qui cristallise, le polymère ou le solvant ? L'origine des pâtes de bois utilisées dans la préparation des solutions et la teneur en eau de celles-ci influencent elles la cinétique de cristallisation et la morphologie des solutions cristallines ? Bien que certains sujets, notamment l'effet de la concentration de cellulose et de son degré de polymérisation sur la cinétique de cristallisation aient été abordés au cours des vingt dernières années, cela n'a pas permis d'élucider entièrement l'état des solutions cristallines.

Le fait que les solutions de cellulose dans la NMMO puissent cristalliser dans certaines conditions a été à l'origine de l'idée qui consiste à préparer les solutions sur un site et à les transporter sous forme des granulés cristallines vers un autre site, où la production des fibres, films ou éponges pourrait avoir lieu. L'étude de la cinétique de cristallisation et des paramètres qui l'influencent s'avère ici capitale. D'autre part, la cristallisation confère aux produits cellulosiques finaux la même texture qu'avaient les solutions avant l'extraction du solvant. L'exploration des morphologies des solutions cristallines en fonction du type de la pâte de bois et de température de cristallisation permet ainsi de prévoir ou de choisir la texture des produits finis.

Afin de répondre à ces questions nous allons, après une brève revue de la littérature, étudier à l'aide de diverses techniques telles que la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage en mode environnemental, la rhéologie et la diffraction des rayons X, la cinétique de cristallisation et les morphologie des solutions cellulose-NMMO-eau.

IV.1. Etude bibliographique

Cette étude bibliographique a pour but de présenter brièvement les résultats des travaux sur le comportement des solutions cellulose-NMMO-eau. Dans les années 1980 l'étude des caractéristiques physiques de celles-ci ont conduit à la préparation des solutions pour le filage de fibres. Depuis les cinq dernières années les nouvelles lois européennes sur la « propreté » des procédés de production ont causé un regain d'intérêt pour la recherche dans ce domaine. L'état des solutions de cellulose, les transitions de phases dans les solutions cellulose-NMMO-eau et leur rhéologie sont les sujets de recherche actuels. Nous avons abordé certains de ces sujets dans les chapitres précédents et nous allons continuer ici, en décrivant l'état des travaux sur la cristallisation des solutions.

Il est connu que la baisse de température conduit à la cristallisation des solutions de cellulose dans la NMMO. D'après Chanzy [Chanzy *et al*., 1979], les solutions cristallines de cellulose dans le monohydrate de NMMO présentent des sphérolites tandis que les solutions de cellulose dans la NMMO anhydre possèdent une morphologie cellulaire. Le temps nécessaire à la germination est d'autant plus long que la concentration en cellulose est importante. Ce phénomène a été attribué par les auteurs à l'effet de la viscosité. Après la sublimation du solvant les chaînes de cellulose gardent une morphologie identique à celle qu'avait la solution cristallisée. Les auteurs ont conclu que la cristallisation du solvant précède celle de la

cellulose qui cristallise à partir des cristaux sur les cristaux du solvant. Ce phénomène est expliqué par les auteurs comme pouvant être dû à l'épitaxie ou à la cristallisation sous cisaillement, cette dernière étant provoqué par la croissance des cristaux du solvant.

Iovleva et ses collaborateurs [Iovleva *et al*., 1986] ont décrit l'influence du degré de polymérisation de la cellulose, de sa concentration et de la température sur la cinétique de cristallisation des solutions. Cette étude montre que la vitesse de cristallisation ne dépend pas du DP de la cellulose mais diminue quand la concentration de celle-ci augmente. Ce comportement est diamétralement opposé à celui des solutions classiques de polymères où la vitesse de cristallisation est d'autant plus rapide que la concentration de polymère est élevée. Le maximum de vitesse de cristallisation se situe autour de 21°C – 25°C. La morphologie de cellulose isolée de la solution peut être désordonnée ou texturée, ce qui dépend de la vitesse de cristallisation des sphérolites. La conclusion des auteurs est que le rôle prédominant dans le processus de cristallisation des solutions cellulose-NMMO-eau appartient au solvant.

Puisque la viscosité semble jouer un rôle dans le processus de cristallisation des solutions cellulose-NMMO-eau, nous allons citer ici les principaux résultats des études rhéologiques.
Les études rhéologiques du système cellulose-NMMO-eau sont assez nombreuses [Navard *et al*., 1980], [Kogan *et al*., 1984], [Navard *et al*., 1986], [Bochek *et al*., 1987], [Braverman *et al*., 1990], [Bleishmidt *et al*., 1997], [Blachot *et al*., 1998], [Kim *et al*., 1999], [Petrovan *et al*., 2001], [Blachot *et al*., 2002].

Les investigations du comportement rhéologique des solutions de cellulose dans la NMMO en fonction de la concentration (entre 9% et 27% de cellulose) montrent qu'elles se comportent comme des solutions des polymères avec des chaînes flexibles quand la concentration ne dépasse pas 18% [Bleishmidt *et al*., 1997]. Les auteurs ont montré que la cellulose forme un réseau des nœuds intermoléculaires dont la densité est plus élevée que celle d'un réseau présent dans les solutions des polymères ayant des chaînes flexibles. Ce fait et la rigidité plus importante du squelette cellulosique expliquent les valeurs des modules élastiques plus élevées. Les solutions avec des concentrations supérieures à 18% présentent un niveau de structuration plus élevé ce qui provoque l'augmentation anormale de l'élasticité et du temps de relaxation. La viscosité à taux de cisaillement nul η_0 est proportionnelle à $c^{4,8}$. L'énergie d'activation d'écoulement visqueux estimée à partir de la droite d'évolution de viscosité à taux de cisaillement nul en fonction de l'inverse de la température varie entre 50 et 70 kJ/mole pour les concentrations de cellulose qui ne dépassent pas 23%. Un résultat similaire apparaît dans un autre travail [Blachot *et al*., 1998] : $\eta_0 \sim c^{4,6}$. La valeur d'énergie d'activation est de 90 à 100kJ/mole. Les auteurs ont aussi étudié l'influence de la concentration (Figure IV.1) et du degré de polymérisation de la cellulose (Figure IV.2) sur la viscosité des solutions cellulose-NMMO-eau.

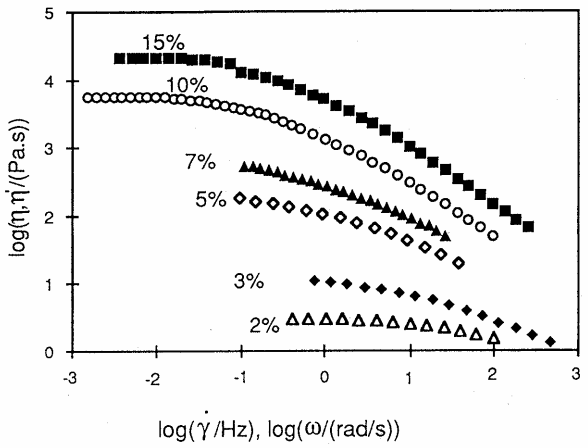


Figure IV.1 Influence de la concentration sur la viscosité des solutions cellulose-NMMO-eau [Blachot et al., 1998].

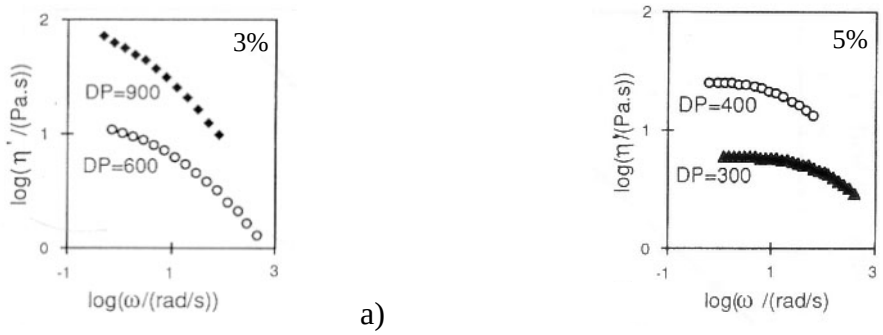


Figure IV.2 Influence du degré de polymérisation sur la viscosité des solutions cellulose-NMMO-eau [Blachot et al., 1998].

L'influence du DP de la cellulose sur la viscosité élongationnelle et la viscosité sous cisaillement est plus importante pour des faibles déformations [Petrovan *et al*., 2001]. Il semblerait, d'après les auteurs, que l'aptitude des chaînes de cellulose à l'orientation est d'autant plus grande que le DP est élevé.

IV.2. Etude expérimentale

Puisque la cristallisation des solutions cellulose-NMMO-eau peut survenir sous l'influence de certains paramètres tels que la température et la teneur en eau et qu'elle peut s'avérer être une méthode de structuration de produits cellulosiques, il est important de les quantifier. Nous présentons ici les résultats d'étude de l'influence de température, de l'origine de la cellulose, de sa concentration et de la teneur en eau des solutions sur la vitesse de cristallisation et la morphologie des solutions cristallisées. Nous essayons également d'éclaircir le rôle de la cellulose ainsi que celle du solvant dans le processus de cristallisation.

IV.2.1 Préparation des échantillons et techniques expérimentales

Les propriétés de différentes celluloses utilisées dans cette étude sont présentées dans le Tableau I.2 (Chapitre I). Les solutions de différentes concentrations (Tableau IV.1) ont été préparées dans le département R&D de l'entreprise Lenzing en Autriche. Les solutions avec 3% et 12% de cellulose en poids ont été préparées à partir des celluloses Viscokraft HV, Viscokraft LV5 ou Viscokraft LV4, Bacell 400, Bacell, Buckeye VFC et Borregaard LV. Les solutions avec 6%, 8% et 10% de cellulose ont été préparées à partir de cellulose Viscokraft LV3,8 dont nous ne possédons pas les caractéristiques. Une petite quantité d'antioxydant (propyl gallate) a été mélangée à la solution NMMO/eau contenant 50% d'eau pendant 10 minutes. Ensuite, la quantité nécessaire de cellulose a été imprégnée par cette solution à température ambiante dans un malaxeur. Au bout d'une heure l'excès d'eau a été évaporé. La pression dans l'appareil, fixée à 250 mbar, a été graduellement abaissée jusqu'à 50 mbar (de 25 mbar toutes les 5 minutes). Quand la quantité d'eau a atteint sa valeur nominale, le processus de dissolution a été arrêté. Cette valeur nominale est calculée en fonction de la teneur en eau désirée et de la quantité d'eau se trouvant initialement dans la pâte cellulosique. La pression dans l'appareil a été amenée à 400 mbar et la température fixée à 108°C – 112°C. La solution a été maintenue dans ces conditions pendant 15 minutes.

cellulose [% en poids]	eau [% en poids]	NMMO [% en poids]
	14	83
	15	82
3	16	81
	17	80
	18	79
6	15	79
8	13,5	78,5
10	12,5	77,5
12	11	77

Tableau IV.1 Teneur en poids de différents composants des solutions.

Les températures de fusion des solutions ci-dessus ont été mesurées en calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Pour les solutions à 3% de cellulose de différente origine et à 15% d'eau les températures de fusion sont les suivantes : Viscokraft HV – 78°C, Viscokraft LV5 – 75°C, Bacell 400 – 73°C, Bacell – 74°C, Buckeye VFC – 70°C et Borregaard LV –

67°C. Nous remarquons ici une nette influence du type de cellulose (cf. Chapitre I, page 9 pour une description de la préparation des pâtes) sur la température de fusion. Les températures de fusion des solution de cellulose Viscokraft LV 3,8 sont : 73°C pour la solution à 6%, 70°C pour la solution à 8% et 71°C pour celle à 10%. Les valeurs des températures de fusion des solutions à 12% préparées avec différentes pâtes de cellulose sont de 67°C environ. La température de fusion des solutions à 3% de cellulose baisse quand la teneur en eau des solutions augmente. En même temps, on observe l'apparition d'un pic à environ 40°C. L'enthalpie des pics situés aux températures élevées baisse tandis que celle des pics détectés à basses températures augmente. Ceci est complètement cohérent avec les résultats du Chapitre II, l'ajout d'eau provoquant l'apparition du dihydrate.

Compte tenu de l'hydrophilicité de solutions cellulose-NMMO-eau, tous les expériences ont été menés sous l'atmosphère d'azote.

Les mesures de viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ ont été effectuées sur le rhéomètre StressTech contrôlé en température (Rheologica Instruments) à contrainte imposée. L'outil utilisé était le Couette double entrefer, formé de deux cylindres concentriques. Les solutions fondues à 80°C ont été chargées dans l'enceinte de l'appareil maintenue à la même température. Trois expériences de mesure de viscosité ont été faites avec chaque solution. Les courbes résultantes se sont superposées parfaitement montrant qu'il n'y a eu ni dégradation ni évaporation d'eau durant l'expérience.

La cinétique de cristallisation des solutions a été étudiée grâce à un suivi visuel de la croissance des cristaux. L'échantillon de la solution solide placé sur une lamelle de verre a été chauffé à une température supérieure de 10°C à la température de fusion afin d'éliminer tous les germes de cristallisation potentielles. Il a été alors recouvert d'une autre lamelle et placé dans la platine chauffante Linkam THMS 600 stabilisé à la température désirée grâce à un système de refroidissement à l'eau ou à l'azote liquide. Les températures de cristallisation ont été choisies dans la gamme de –10°C à 50°C. L'avancement du front de cristallisation a été suivi à l'aide d'un microscope optique Leitz Metallux 3. Les images ont été enregistrées à l'aide d'une caméra CCD. L'avancement du front de cristallisation a été mesurée en fonction du temps et la vitesse de cristallisation a été calculée à partir de la pente de cette droite.

Le microscope électronique à balayage (MEB) conventionnel est un outil puissant mais il présente des limitations quant à l'observation et l'analyse de certains produits. Les échantillons non conducteurs doivent être induits d'une couche conductrice afin d'éviter l'accroissement de la charge et la dégradation de la qualité de l'image. A cause d'une pression très faible dans la chambre, l'échantillon ne peut pas contenir d'espèces volatiles. Le microscope électronique à balayage en mode environnemental contourne ces limitations permettant d'examiner les échantillons non conducteurs, ce qui est le cas de la plupart des polymères, ainsi que les échantillons hydratés. Nos observations ont été effectuées à l'aide d'un appareil Philips XL SEM environnemental.
La pression du gaz autour de l'échantillon est de 1 à 20 Torr (1 Torr = 1,33 10^2 Pa) contre10^{-5} à 10^{-7} Torr pour un microscope électronique à balayage conventionnel. Pour l'atteindre, on introduit dans la colonne du microscope un système de zones de pression différentielle. Le faisceau passe à travers des ouvertures qui gardent la pression et qui sont suffisamment petites pour maintenir la différence de la pression entre les zones. Ainsi le vide est maintenu autour du système optique se trouvant dans la partie supérieure de la colonne, tandis qu'une pression plus élevée règne autour de l'échantillon.

Une tension de 10kV et une pression de 2,9 Torr ont été les paramètres optimisant les observations.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été menées à l'aide d'un appareil Huber (D-8219 Rimsting Germany) à chambre plane utilisant la méthode de Debye-Sherrer. La puissance du générateur PW 1830 Philips était de 1200W ; le faisceau était celui de la raie Cu K_α (λ=0,15405 nm) filtré avec un filtre de Ni.

IV.2.2 Résultats et discussion

IV.2.2.1 Cinétique de cristallisation

La cinétique de cristallisation des solutions cellulose-NMMO-eau semble suivre le même comportement que celui des polymères fondus et des solutions de polymères classiques. La Figure IV.3 montre la vitesse de cristallisation des solutions avec 3% de cellulose (15% d'eau) en fonction de la température. Les caractéristiques des pâtes utilisées pour cette étude diffèrent aussi bien de part de leur origine que du procédé par lequel elle ont été obtenues (cf. Chapitre I, Tableau I.2). En effet, nous avons deux pâtes de cellulose du type Viscokraft, dont une a un bas poids moléculaire (Viscokraft LV5) et l'autre un poids moléculaire élevé (Viscokraft HV). Il en est de même pour les pâtes Bacell et Bacell 400, qui ont les poids moléculaires faible et élevé respectivement. Nous avons aussi utilisé les pâtes du type Borregaard LV et Buckeye VFC.

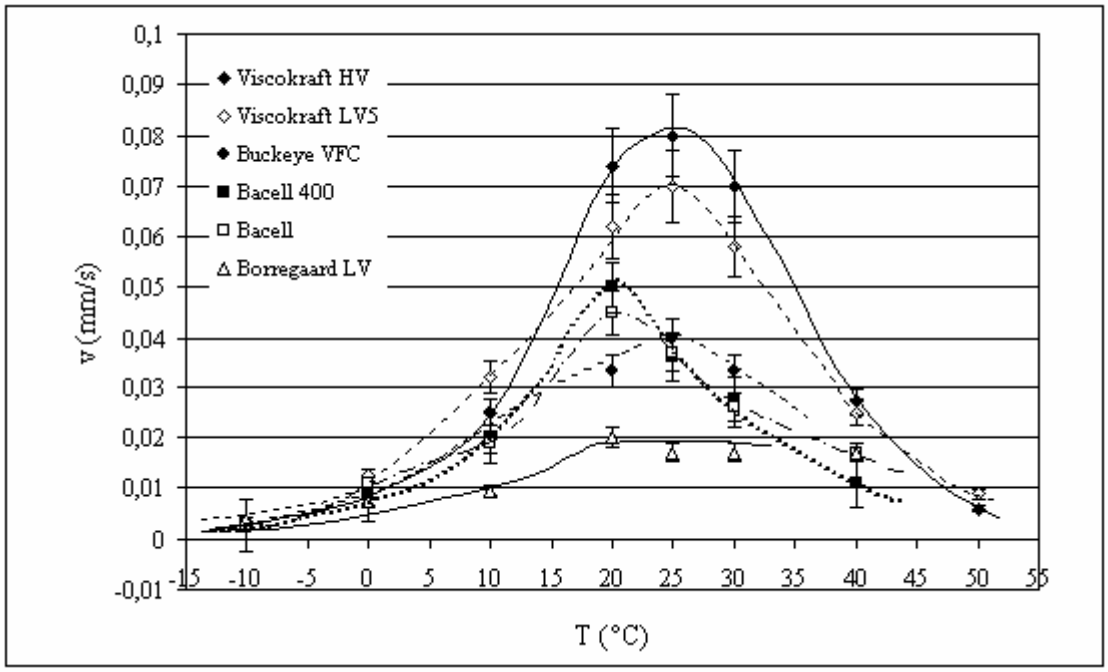


Figure IV.3 Cinétique de cristallisation des solutions à 3% de cellulose en fonction de température de cristallisation.

La vitesse de cristallisation des solutions est faible à basse température car la viscosité de la solution est grande et cela ralenti la vitesse de croissance. Elle est faible aussi pour les températures élevées car la germination est alors très ralentie. Pour la majorité des solutions les courbes de cinétique de cristallisation ont la même allure et la vitesse de cristallisation maximale se situe dans la gamme 20°C-25°C. Ce résultat concorde avec le résultat mentionné dans la littérature [Iovleva *et al*., 1986]. La courbe relative à la cristallisation de la solution de la cellulose Borregaard LV présente un plateau à partir de 20°C et la cristallisation est impossible à observer au-delà de 30°C, probablement à cause du temps d'induction trop long. Un phénomène semblable a été observé pour la solution de Buckeye VFC.

Bien qu'il soit difficile de comparer le comportement des solutions de celluloses de différentes origines, on peut se pencher sur celui des solutions telles que Viscokraft et Bacell dont on possède des échantillons des poids moléculaires différents. Les vitesses de cristallisation des solutions Vsicokraft HV et Viscokraft LV5 ainsi que celles des solutions Bacell 400 et Bacell s'avèrent très proches, voire identiques si l'on prend en compte l'erreur expérimentale.

La Figure IV.4 montre l'évolution de la vitesse de cristallisation des solutions à 3% de cellulose en fonction de la teneur en eau. Les solutions de celluloses Viscokraft HV, Viscokraft LV4 (avec les caractéristiques proches de la Viscokraft LV5), Bacell 400 et Bacell dont la teneur en eau varie entre 14% et 18% en poids sont étudiées. La vitesse de cristallisation est d'autant plus faible que la teneur en eau est élevée. La vitesse de cristallisation est très sensible à des variations très faibles de la teneur en eau. En effet, une augmentation de la teneur en eau de 14% à 18% provoque une chute de vitesses de cristallisation d'environ 35%. Ceci est dû à la dilution du cristal du monohydrate de la NMMO. En effet, lorsque la teneur en eau est supérieure à 13,3% en poids et la température inférieure à la température de cristallisation, le solvant se trouve dans la région biphasique : les phases solide et liquide du complexe NMMO-eau coexistent (cf. Chapitre II). Cet effet est à l'origine de la réduction de la vitesse de cristallisation. De toute évidence, une variation de la teneur en eau de la cellulose influencera la vitesse de cristallisation de la solution.

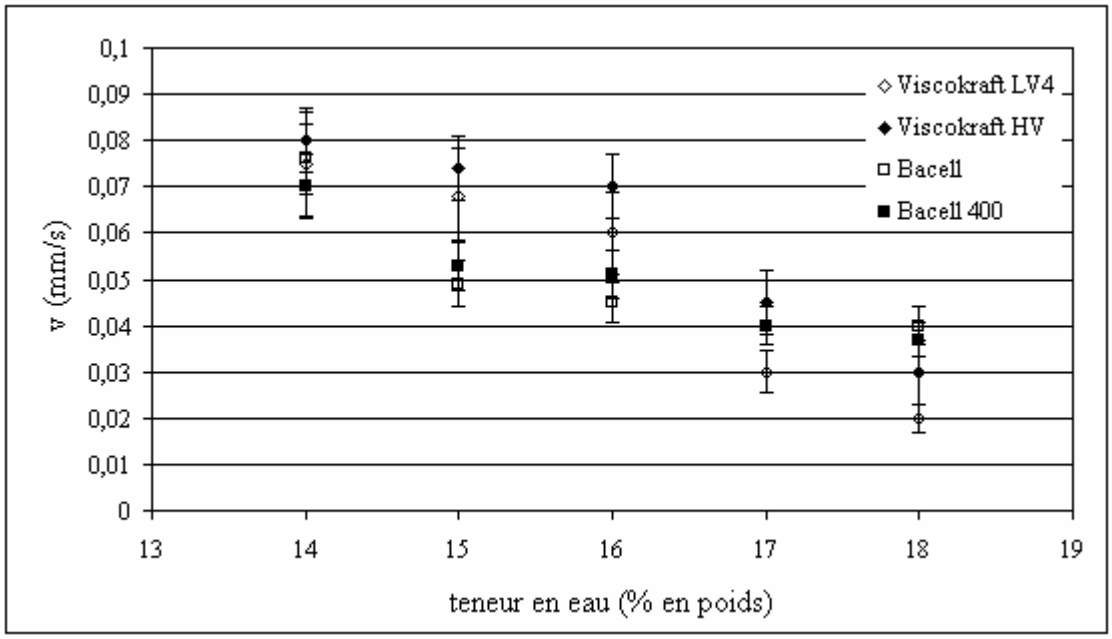


Figure IV.4 Vitesse de cristallisation des solutions à 3% de cellulose en fonction de leur teneur en eau, T=20°C.

Afin de mieux comprendre le phénomène de cristallisation dans les solutions cellulose-NMMO-eau, des mesures de viscosité des solutions à 3% de cellulose (15% d'eau) à 80°C ont été menées. La Figure IV.5 présente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Les expériences de cristallisation ont été menées à des températures bien en dessous de 80°C. Bien que l'énergie d'activation puisse varier légèrement d'une solution à une autre, l'allure des courbes de la Figure IV.5 nous permet d'affirmer que les conclusions faites pour 80°C sont aussi valables pour des températures plus basses.

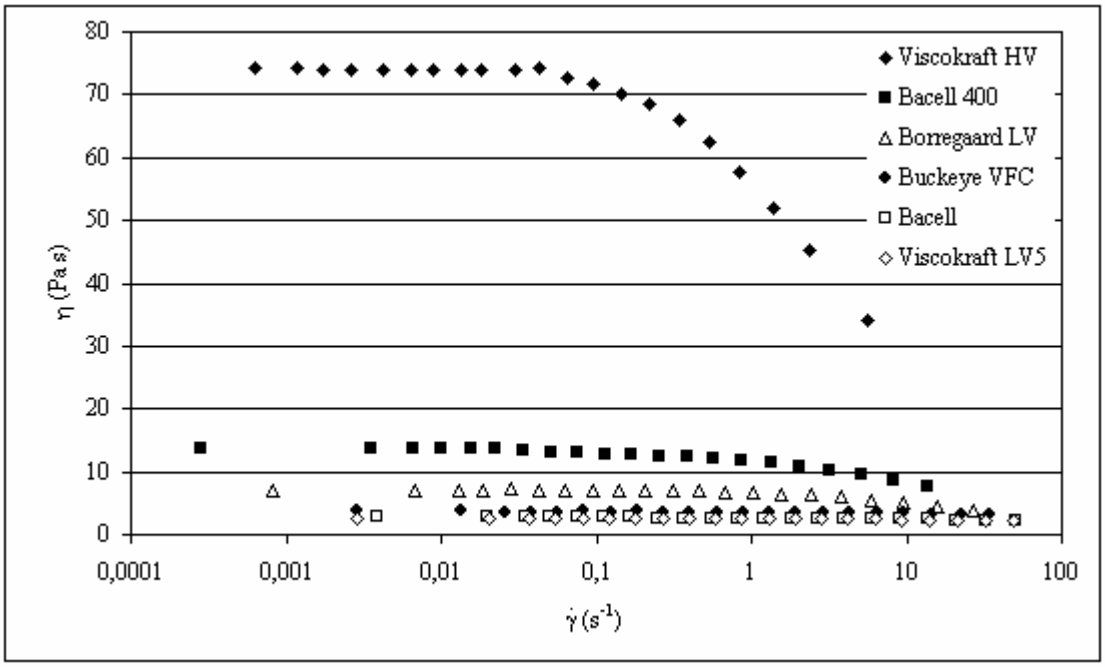


Figure IV.5 Evolution de viscosité des solutions à 3% de cellulose en fonction du taux de cisaillement, T=80°C.

On remarque que deux des solutions analysées atteignent la région non newtonienne dans la gamme des taux de cisaillement appliqués. C'est un comportement normal des polymères et il a déjà été décrit dans le cas des solutions de cellulose [Petrovan *et al*., 2001]. Cependant, les valeurs des pentes relevées sont très faibles (0,26 et 0,2) et ne sont pas typiques des solutions des polymères classiques [Morris, 1984], [Morris, 1990].

Il faut noter qu'une des solutions, la Viscokraft HV, est beaucoup plus visqueuse que toutes les autres, et en particulier plus que la Viscokraft LV5, tandis que leurs vitesses de cristallisation sont très proches. Ceci montre que le grand écart des viscosités n'affecte pas la cinétique de cristallisation. Un autre fait surprenant, alors que le poids moléculaire de la cellulose Borregaard LV est proche de celui de Viscokraft HV, leurs viscosités et les cinétiques de cristallisation diffèrent beaucoup.

On peut conclure que, à une concentration de cellulose donnée, la viscosité des solutions n'est pas la cause du changement des vitesses de cristallisation des solutions préparées avec les pâtes contenant les celluloses du poids moléculaire variable.

Les solutions à 6%, 8% et 10% en poids de cellulose Viscokraft LV 3,8 ont été étudiées dans le but d'éclaircir le rôle du solvant dans le processus de cristallisation. La Figure IV.6 montre

la cinétique de cristallisation de ces solutions en fonction de température. L'allure des courbes est similaire à celle des solutions à 3% de cellulose décrites précédemment. Les maxima sont moins marqués mais leur position est identique, autour de 20°C – 25°C. En revanche, contrairement aux solutions des polymères classiques, la vitesse de cristallisation diminue lorsque la concentration du polymère augmente. Ce phénomène devient évident si l'on suppose que c'est le solvant qui cristallise dans les solutions cellulose-NMMO-eau.

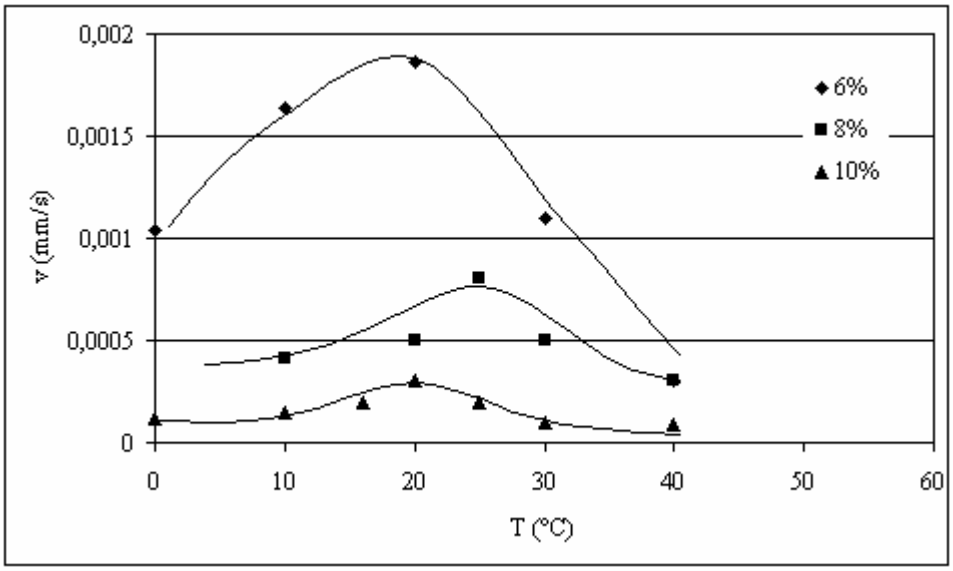


Figure IV.6 Cinétique de cristallisation des solutions avec la concentration de cellulose variable en fonction de la température.

Nous voyons donc que la vitesse de cristallisation de dépend pas du DP de la cellulose, et que l'augmentation de la concentration diminue la vitesse de cristallisation. Ceci plaide fortement en faveur d'une cristallisation du solvant uniquement. Plus il y a de solvant, plus la vitesse de cristallisation sera grande. La présence de chaînes de cellulose dissoutes va gêner la croissance des cristaux du solvant.

Reste un point très intriguant qui concerne l'influence du type de la cellulose sur la vitesse de croissance. Nous avons vu sur la Figure IV.3 que le mode de préparation de la pâte a une influence très grande sur la croissance des cristaux du solvant. Comment expliquer cela ? Plusieurs hypothèses peuvent être avancées. La première a trait au fait que la composition de différentes pâtes en termes de produits autres que la cellulose est différente. Nous savons, par exemple, que le taux de lignine résiduel est différent. Ceci peut alors jouer sur plusieurs aspects dont le fait que les affinités entre ces produits et le solvant peuvent conduire à un effet fort sur sa cristallisation, comme le ferait une impureté. Nous avons aussi le fait que la teneur en eau des différentes pâtes puisse être différente, ce qui, nous l'avons vu, peut avoir une influence. Enfin, le degré de dispersion et la qualité de la solubilisation peuvent aussi jouer un rôle. Certains auteurs ont montré que les chaînes s'agrégeaient [Schulz *et al*., 2000]. Plus les chaînes sont agrégées, plus le solvant sera libre et cristallisera plus vite. Pour les solutions à 3% de cellulose (Figure IV.3) la vitesse de cristallisation du solvant est d'autant plus grande que le taux de cristallinité de la pâte cellulosique correspondante est élevé. On peut supposer que, lorsque les pâtes sont préparées par le procédé identique, il soit d'autant plus difficile de disperser des chaînes cellulosiques que le taux de cristallinité de la pâte est élevé. Ainsi, dans les solutions de la cellulose dans la NMMO, plus la pâte initiale est cristalline, plus le taux

d'agrégation est élevé et plus la cristallisation du solvant est facile. Nous avons donc plusieurs explications possibles, toutes pouvant être probables et s'influencer mutuellement.

IV.2.2.2 Morphologies des solutions cristallisées

La cristallisation des matériaux de bas poids moléculaire, des polymères fondus et des solutions des polymères est bien documentée [Ioffe, 1944], [Geil, 1963], [Woodward, 1995]. La morphologie, en général, dépend fortement de l'écart entre la température de fusion et celle de cristallisation. Quand cet écart est important, la germination est favorisée tandis que la croissance des entités est lente. Quand l'écart est plus faible, la germination est inhibée mais la croissance est rapide. Les morphologies les plus courantes sont les lamelles, les dendrites, les sphérolites, les structures en forme de gerbes ou les structures fibreuses.

Jusqu'à présent, l'étude des morphologies des solutions cellulose-NMMO-eau cristallisées n'a pas attiré beaucoup d'attention. Les solutions de cellulose dans le monohydrate de la NMMO cristallisent en formant des sphérolites [Chanzy *et al*., 1979] ; c'est aussi le cas du monohydrate pur [Nawrot, 1982]. L'hypothèse que c'est le solvant qui cristallise dans les solutions cellulose-NMMO-eau explique aisément pourquoi on y observe la même morphologie sphérolitique.

Nous avons observé les morphologies des solutions cellulose-NMMO-eau dans la même gamme de températures que précédemment, entre –10°C et 50°C. A basse température, la croissance radiale des entités qui ont germé dans le volume de la solution fondue est lente. Le temps d'initiation de la germination lui, est court, quelques secondes seulement. A température plus élevée, les germes capables de croître apparaissent aux bords de l'échantillon à cause de la concentration du solvant plus élevée due à l'évaporation d'eau. Le temps d'initiation peut atteindre quelque minutes. Les deux cas sont présentés sur la Figure IV.7.

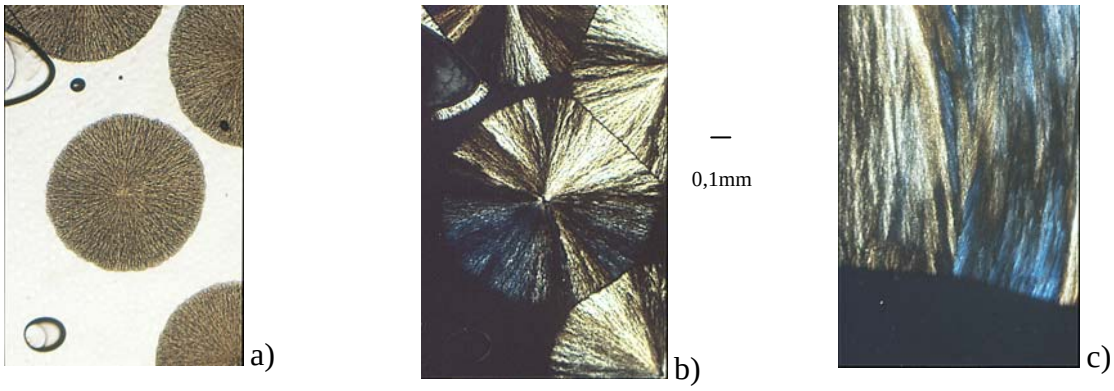


Figure IV.7 Photographies en microscopie optique en transmission des entités cristallines dans les solutions cellulose-NMMO-eau à 3% de cellulose : a) –15°C, lumière blanche, b) –15°C polariseurs croisés et c) 20°C, polariseurs croisés.

Les photographies suivantes montrent les morphologies des solutions de cellulose étudiées.

3% Viscokraft HV

A basses températures (-10°C, 0°C) un grand nombre de sphérolites ayant une structure en forme de bandes se développe. A température plus élevée (10°C) les germes sont plus rares et les entités peuvent atteindre des tailles très importantes. Le développement de structure s'effectue d'une façon interrompu et rappelle la propagation d'une vague sur la surface de l'eau : une bande apparaît et croît pendant un temps ; sa croissance s'arrête et une autre bande apparaît immédiatement et ainsi de suite jusqu'à la cristallisation totale de l'échantillon. On peut observer un grand nombre de craquelures dans la structure. A température encore plus élevée, la germination aux bords de l'échantillon permets le développement continu de quelques sphérolites dont la structure se présente sous forme de très fines lamelles.

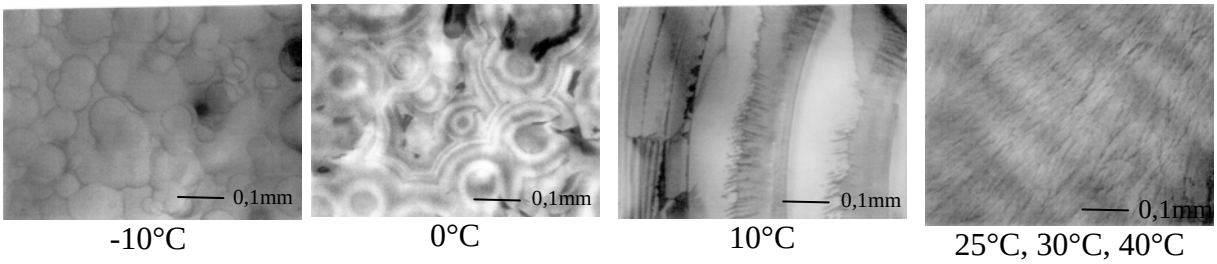


Figure IV.8 Photographies de la solution 3% Viscokraft HV cristallisée à différentes températures, microscopie optique en réflexion, lumière blanche.

3% Viscokraft LV5

C'est le seul échantillon dans lequel on ne constate pas de formation de sphérolites à basses températures. La structure formée d'une façon saccadée est constituée de bandes dans lesquelles les craquelures sont présentes. A 30°C – 40°C le front de cristallisation est constitué de très fines lamelles qui rappellent des aiguilles. A 50°C, après un temps d'initiation pouvant atteindre 40 minutes on peut observer l'apparition de sphérolites.

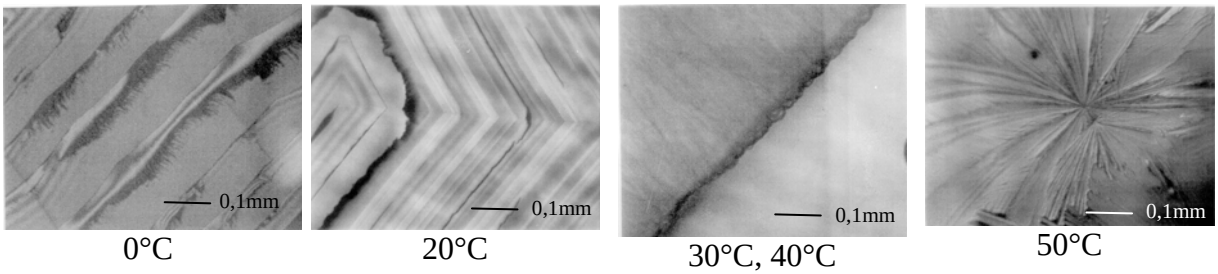
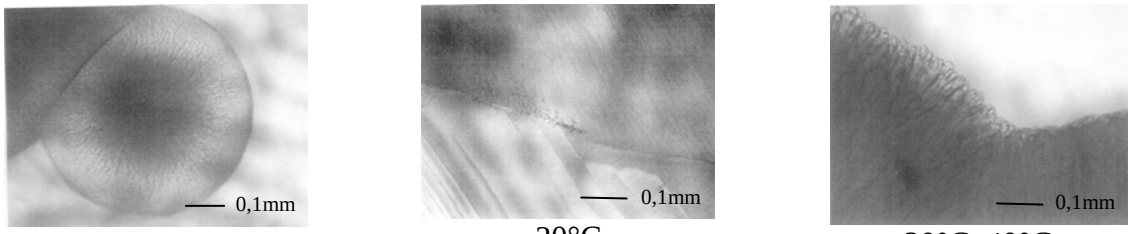


Figure IV.9 Photographies de la solution 3% Viscokraft LV5 cristallisée à différentes températures, microscopie optique en réflexion, lumière blanche.

3% Bacell 400

A basses températures (-10°C – 0°C) des fines lamelles constituent la structure des sphérolites qui croissent d'une façon radiale. A des températures plus élevées, on constate la présence d'une double structure, sous forme de bandes et sous forme de très fines lamelles. La morphologie en forme de lamelles est aussi caractéristique des structures formées à des températures encore plus élevées (30°C – 40°C). Cependant, les lamelles ici sont plus larges.

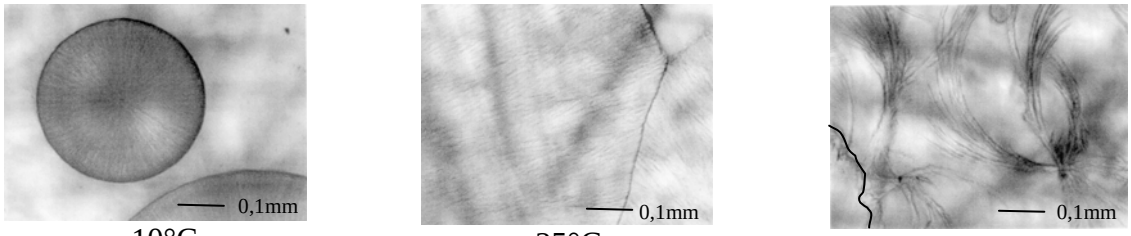


-10°C, 0°C 20°C 30°C, 40°C

Figure IV.10 Photographies de la solution 3% Bacell 400 cristallisée à différentes températures, microscopie optique en réflexion, lumière blanche.

3% Bacell

De la même façon que dans le cas précédent, on constate la présence de sphérolites avec la disposition radiale des lamelles à basses températures. Autour de la température ambiante le front de cristallisation est constitué de fines lamelles. A 40°C on observe l'apparition des gerbes au bout d'une heure.

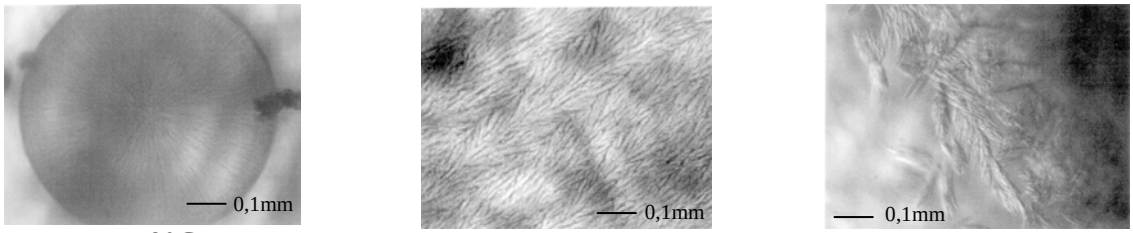


-10°C 25°C 40°C

Figure IV.11 Photographies de la solution 3% Bacell cristallisée à différentes températures, microscopie optique en réflexion, lumière blanche.

3% Buckeye VFC

Dans ce cas la présence de sphérolites est également constatée à basses températures ; autour de la température ambiante une morphologie en forme de fines lamelles est observée et, pour les températures plus élevées, on relève la présence des gerbes après un temps d'initiation de croissance considérable.

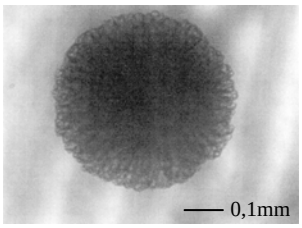


-10°C 20°C, 30°C 40°C

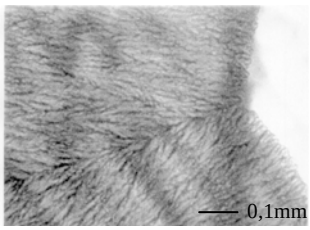
Figure IV.12 Photographies de la solution 3% Buckeye VFC cristallisée à différentes températures, microscopie optique en réflexion, lumière blanche.

3% Borregaard LV

Dans ce cas on constate la présence de sphérolites constitués de lamelles lors de la cristallisation. Au-delà de 40°C le temps d'initiation de la germination est trop long pour observer la cristallisation.



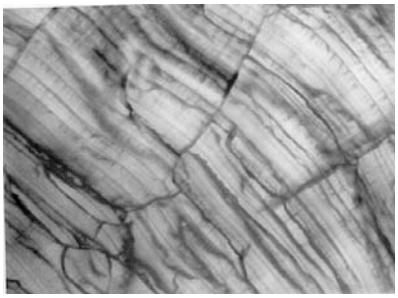
-10°C, 0°C



10°C, 20°C, 30°C, 40°C

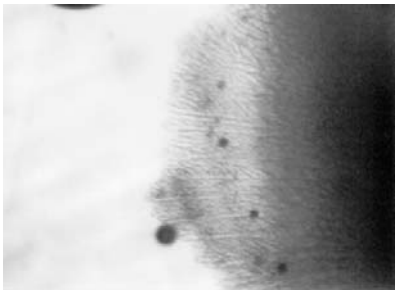
Figure IV.13 Photographies de la solution 3% Borregaard LV cristallisée à différentes températures, microscopie optique en réflexion, lumière blanche.

Les observations en microscopie optique des solutions de 3% de cellulose ayant les teneurs en eau différentes montrent que la morphologie des solutions cristallisées change. La Figure IV.14 présente les morphologies des solutions de cellulose Bacell 400 avec 14%, 16% et 18% d'eau cristallisées à 20°C. On constate l'évolution de la morphologie en forme de bandes, caractéristique de la teneur faible en eau, vers une morphologie en forme de longues lamelles propre à la teneur en eau élevée.



14% d'eau

16% d'eau



18% d'eau

Figure IV.14 Photographies des solutions 3% Bacell 400 avec teneur en eau variable cristallisée à 20°C, microscopie optique en transmission, lumière blanche.

Quant aux solutions dont la concentration en cellulose est plus importante, les observations ont révélé une morphologies globulaire. La Figure IV.15 présente les morphologies de la solution à 6% de cellulose cristallisée à différentes températures. A basse température (-10°C), la germination de sphérolites est constatée. A cause de leur grand nombre, la coalescence qui se produit très rapidement, rend la mesure de vitesse de cristallisation difficile. Lors de la cristallisation à des températures plus élevées (0°C – 10°C), on observe la croissance saccadée de lamelles donnant une morphologie d'aspect globulaire. Cet aspect globulaire qui peut être dû à la viscosité de la solution plus élevée à basse température, devient moins marquant à 20°C et au-delà de cette température.
Les morphologies des solutions à 8% et 10% de cellulose sont similaires, la taille de globules est cependant plus importante.

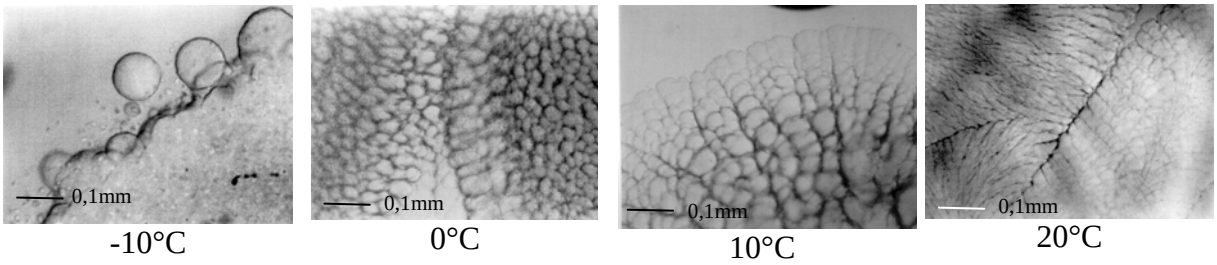


Figure IV.15 Photographies de la solution 6% Viscokraft LV3,8 cristallisée à différentes températures, microscopie optique en réflexion, lumière blanche.

IV.2.2.3 Etat de la cellulose dans les solutions.

L'étude des solutions aux rayons X a été entreprise dans le but de confirmer notre hypothèse sur le rôle du solvant dans le processus de la cristallisation des solutions cellulose-NMMO-eau et d'éclaircir l'état de la cellulose dans les solutions cristallines. Pour ce faire, nous avons analysé les échantillons des solutions cristallisés à température ambiante, les échantillons cristallisés dont le solvant a été extrait par évaporation et, enfin, les échantillons cristallisés et lavés à l'eau à température ambiante.

La Figure IV.16 montre les clichés de diffraction de la solution à 3% de cellulose cristallisée à température ambiante et de cette même solution lavée à l'eau après la cristallisation. Le cliché de diffraction de la solution cristallisée présente une structure orientée caractéristique du solvant mais pas de traces de cellulose. Le cliché de diffraction de la solution cristallisée et lavée à l'eau fait apparaître l'image caractéristique de la cellulose II. La sublimation du solvant de la solution à 3% de cellulose n'a pas donné lieu à l'obtention d'échantillons qui auraient pu convenir à l'analyse aux rayons X.

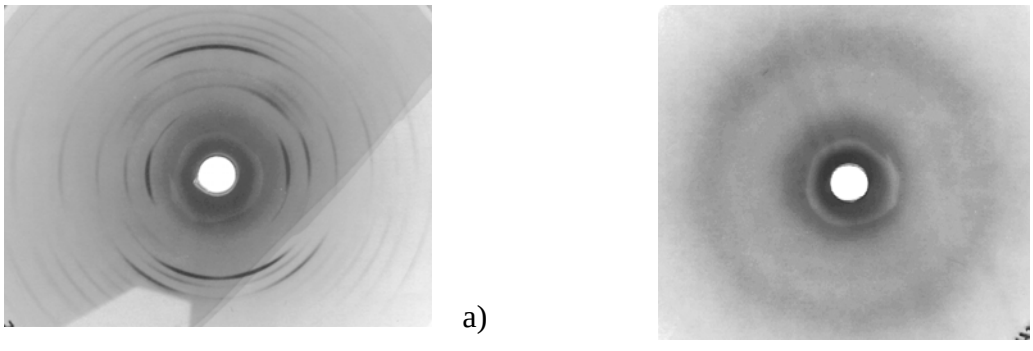


Figure IV.16 Cliché de diffraction aux rayons X de l'échantillon de la solution à 3% de cellulose : a) cristallisée à température ambiante et b) après le lavage à l'eau.

La Figure IV.17 présente les clichés de diffraction des échantillons à 6% de cellulose. Comme dans le cas précédent, le cliché de la solution cristallisée est caractéristique du solvant. Il est moins orienté dans ce cas. L'image qui provient de l'échantillon lavé est typique de la cellulose II cristalline et celle qui provient de l'échantillon dont on a extrait le solvant par sublimation ne présente aucune trace de cristallinité.

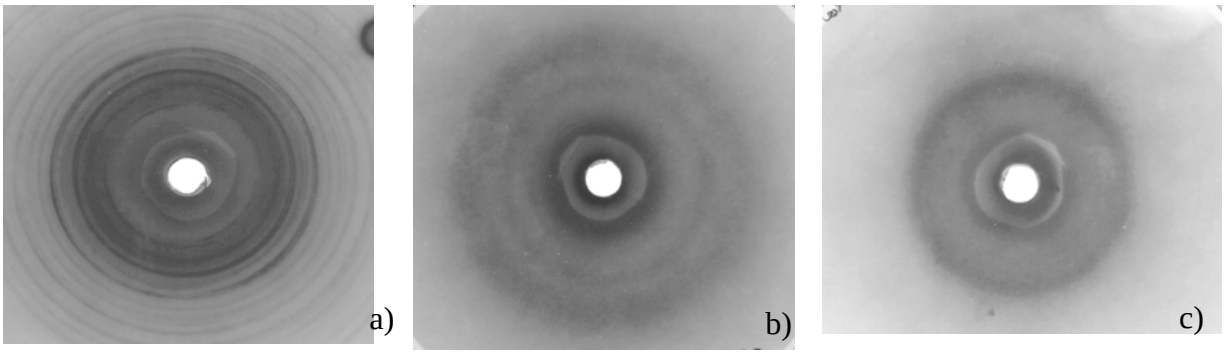


Figure IV.17 Cliché de diffraction aux rayons X de l'échantillon de la solution à 6% de cellulose : a) cristallisée à température ambiante, b) après le lavage à l'eau et c) après l'extraction du solvant.

Exactement les mêmes conclusions peuvent être déduites de l'analyse des clichés de diffraction des échantillons des solutions à 8% de cellulose (Figure IV.18), où aucune trace de cristallinité ne peut être repérée.

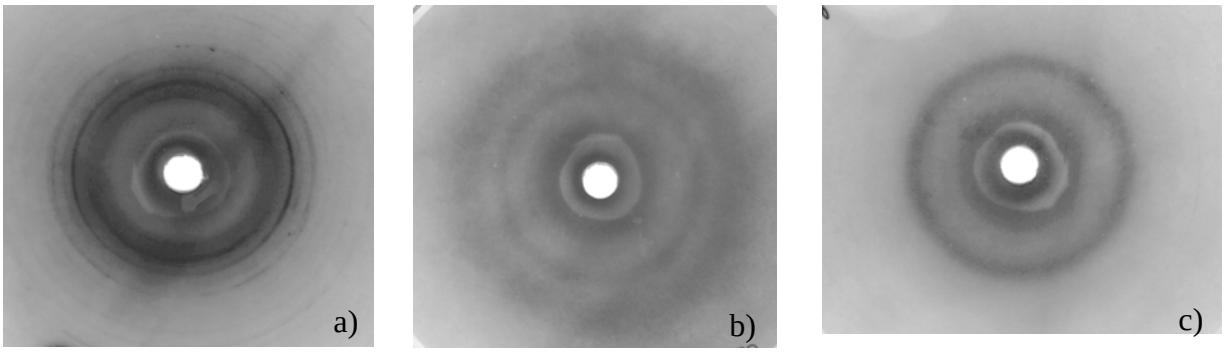


Figure IV.18 Cliché de diffraction aux rayons X de l'échantillon de la solution à 8% de cellulose : a) cristallisée à température ambiante, b) après le lavage à l'eau et c) après l'extraction du solvant.

Les résultats des analyses aux rayons X sont très cohérents avec nos précédent résultats, à savoir que c'est la solvant seul qui cristallise, et que la cellulose n'est pas directement concernée par ce processus. Il est à remarquer sur les Figure IV.17c et IV.18c un halo qui est du à la cellulose non cristallisée. Il correspond à une distance moyenne de 4,4Å. Si la cellulose ne participe pas à la cristallisation, il est intéressant de chercher à voir comment elle est structurée dans les produits sublimés. Un travail de Chanzy [Chanzy *et al*., 1982] a montré que si la solution présente une morphologie sphérolitique, la cellulose restant après la sublimation aura la même morphologie.

IV.2.2.4 Morphologie et texture des solutions après l'extraction du solvant

Nous avons observé, à différentes échelles, les échantillons cristallisés dont nous avons extrait le solvant par sublimation afin de mieux comprendre l'état de la cellulose dans une solution cristallisée et après le départ du solvant de celle-ci.
Les solutions qui à l'origine contenaient 6% et 12% de cellulose ont été cristallisés à température ambiante ; après cela nous en avons extrait le solvant. La Figure IV.19 présente

les photographies de deux échantillons observés à l'aide d'une loupe binoculaire et les schémas qui permettent de comprendre la formation de deux types de structure.

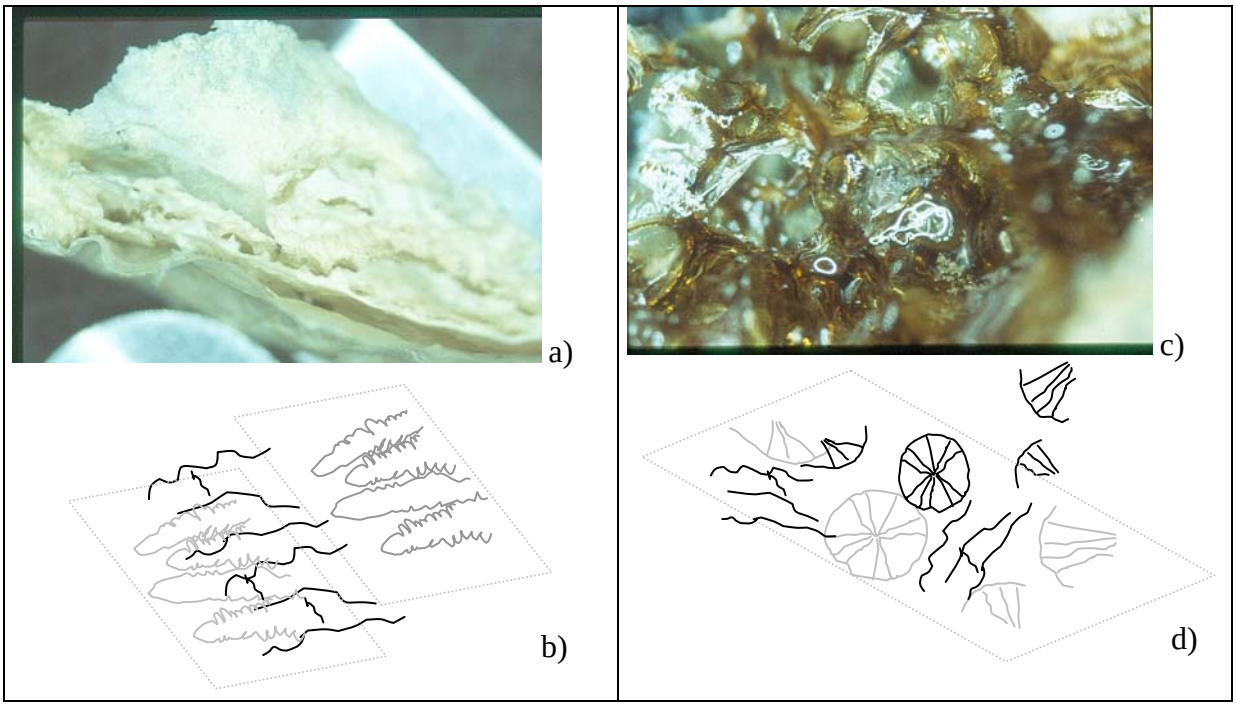


Figure IV.19 Photographies des échantillons après l'extraction du solvant : a) structure en feuillet de l'échantillon à 6% de cellulose après l'extraction du solvant, b) représentation schématique de la croissance des lamelles du solvant dans les deux plans parallèles et des chaînes de cellulose entre eux, c) structure alvéolaire de l'échantillon à 12% de cellulose après l'extraction du solvant et d) représentation schématique de la croissance des sphérolites dans le volume de l'échantillon et des chaînes de cellulose entre eux.

L'échantillon qui contenait 6% de cellulose présente une structure en forme de feuillets (Figure IV.19a) tandis que la structure des échantillons à 12% de cellulose a un aspect cellulaire (Figure IV.19c). Ceci peut être expliqué en s'appuyant sur nos connaissances des morphologies des solutions cristallisées. Nous avons montré auparavant que dans la plupart des cas le solvant cristallise sous forme de sphérolites. Pour les solutions ayant une teneur en cellulose relativement faible, les germes apparaissent très rapidement aux bords de l'échantillon et la vitesse de croissance de sphérolites est élevée (Figure IV.7). Dans un échantillon dont l'épaisseur dans le cas présent est de 3mm, on observe un empilement des lamelles orientées que l'on peut schématiser comme c'est montré sur la Figure IV.9b. On pourrait conclure que dans ce cas le solvant oblige les chaînes cellulosiques à se loger entre les lamelles, créant ainsi une structure où s'alternent les couches du solvant cristallisé et de la cellulose amorphe. Après l'extraction du solvant on peut donc observer une structure en forme de feuillets. En revanche, dans les solutions où la concentration de cellulose est plus importante, le temps de germination est élevé, la croissance de sphérolites est faible et un grand nombre de ces entités réussit à ce développer dans le volume de l'échantillon, comme le montre la Figure IV.9d. Dans ce cas les chaînes de cellulose peuvent se loger entre les sphérolites. Après l'extraction du solvant il ne reste plus qu'un réseau de cellules ayant un film fin de cellulose pour matrice, les alvéoles étant crées auparavant par les sphérolites du solvant cristallisé.

Ces observations nous amènent à quelques réflexions : on pourrait imaginer d'utiliser ces phénomènes afin de créer des objets cellulosiques alvéolaires dont la morphologie ou/et la taille des alvéoles pourrait être contrôlée par un choix judicieux de la teneur en cellulose et de la température de cristallisation. Sachant que la température influence la germination aussi bien que la vitesse de croissance de sphérolites, il serait alors possible de créer un nombre de germes nécessaire, de leur conférer une vitesse de croissance voulue mais aussi d'arrêter leur croissance lorsque la taille désirée est obtenue.

Nous avons observé, en microscopie électronique à balayage en mode environnemental, la texture des échantillons après l'extraction du solvant. La Figure IV.20 présente, à l'échelle différente, l'empreinte du sphérolite du solvant sur la matrice cellulosique et la texture du film cellulosique entre les rayons de celui-ci.

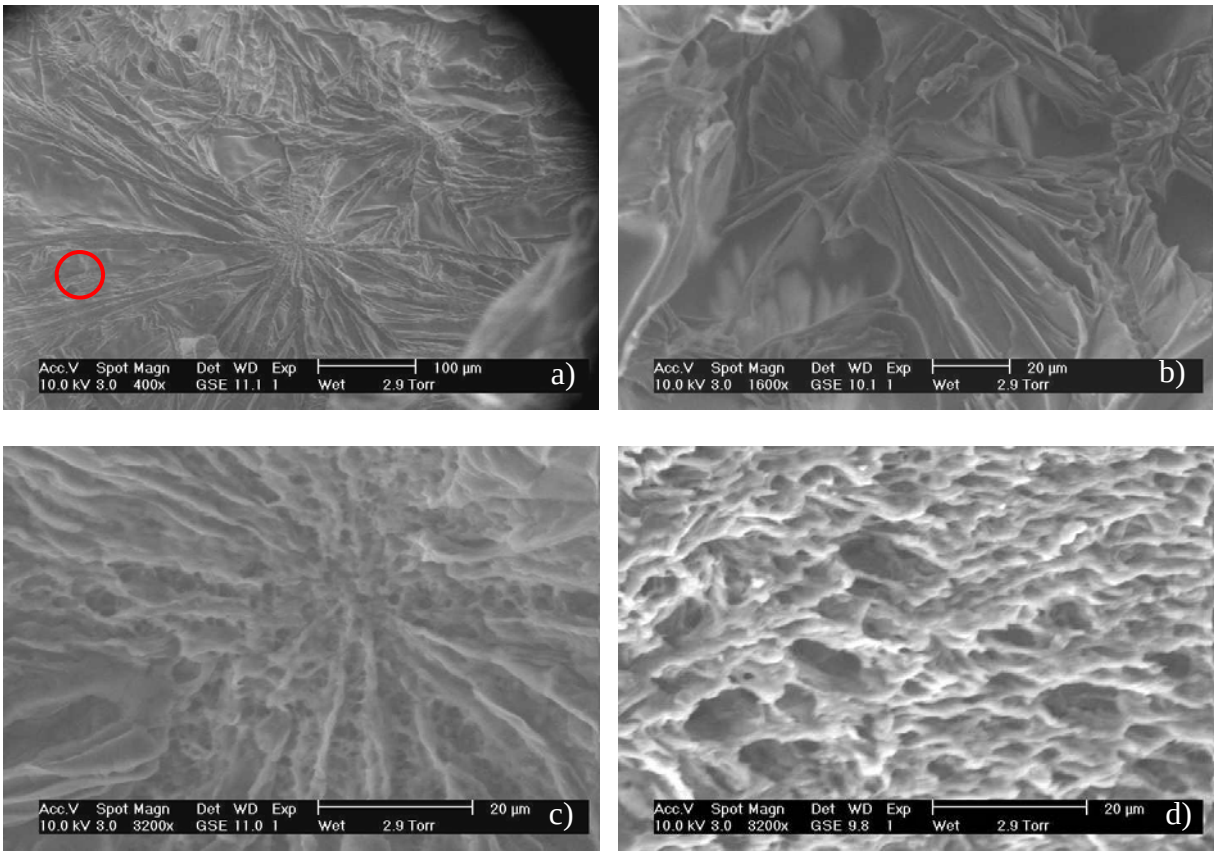


Figure IV.20 Photographies de la structure des échantillons à 6% de cellulose après l'extraction par sublimation du solvant, microscopie électronique à balayage en mode environnemental : a), b) et c) empreinte d'un sphérolite, d) texture du film cellulosique observé à l'intérieur du cercle de la photographie libellée a).

Nous retrouvons dans ces résultats les conclusions déjà publiées concernant la morphologie. La cellulose s'intercale entre les cristaux de la NMMO, et donc garde son empreinte.

IV.3. Conclusion

L'étude que nous avons menée et les résultats obtenus nous ont permis de répondre au questions énoncées au début du chapitre, de confirmer ou d'infirmer un certain nombre d'enseignements antérieurs et d'avoir une vision plus claire du processus de cristallisation et des rôles respectives du solvant et du polymère.

Nous avons pu vérifier que lorsque les solutions cellulose-NMMO-eau cristallisent sous l'influence de la température, elles adoptent un comportement classique avec un maximum de vitesse de cristallisation à une température donnée, située pour nos produits autour de la température ambiante. A l'inverse du cas des solutions de polymères, la vitesse de cristallisation décroît lorsque la concentration de la cellulose dans la solution augmente. Le degré de polymérisation de la cellulose n'a pas d'effet sur la vitesse de cristallisation. Ceci s'explique par le fait que c'est le solvant qui cristallise. Ce fait est confirmé par l'étude cinétique et aussi par l'étude aux rayons X. Les morphologies obtenues après sublimation permettent de proposer un mécanisme où la cellulose amorphe est intercalée entre les lamelles cristallines.

Nous avons abordé les points qui n'ont pas été étudiés jusqu'à lors. L'étude de la cinétique de cristallisation et de la morphologie des solutions dans les conditions variées a permis de conclure qu'à température et concentration de cellulose données la vitesse de cristallisation n'est pas fonction de viscosité de la solution mais dépend surtout des propriétés du solvant – sa quantité et sa teneur en eau et de l'état de dispersion de la cellulose. Cette qualité de solution semble dépendre fortement du type de polymère. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la vitesse de cristallisation est un bon indicateur de la qualité de la solution. Plus celle-ci est bonne, c'est à dire mieux le polymère est dispersée et moins il forme d'agrégats, plus le solvant aura du mal à cristalliser et donc plus sa vitesse de cristallisation sera faible. Les pâtes Viscokraft, Bacell et Buckeye ont le même comportement et sont toutes préparées par le procédé alcalin au sulfure de sodium et soude. La pâte Borregaard, celle qui conduit à des solutions cristallisant très lentement, est celle préparée par le procédé acide au bisulfite, qui produit des pâtes plus pures. Nous avons peut être là une explication quant aux différences rencontrées suivant le type de cellulose.

La viscosité du solvant est très sensible à la teneur en eau. La viscosité est un paramètre majeur du contrôle de la morphologie, cette dernière est très sensible à la teneur en eau.

Le fait que la morphologie soit affectée par les propriétés du solvant fait resurgir une application directe qui est la texturation des produits cellulosiques finis. Nous avons vu que la cellulose garde la même texture qu'elle avait dans la solution cristallisée avant le départ du solvant.

Références

[Blachot *et al.*, 1998]	Blachot J-F, Brunet N, Navard P, Cavaillé J-Y *Rheologica Acta* 37 (1998) 107

[Blachot *et al*., 2002]	Blachot J-F, Chazeau L, Cavaillé J-Y *Polymer* 43 (2002) 881
[Bleishmidt *et al*., 1997]	Bleishmidt NV, Dreval' VE, Borodina OE, Golova LK, Kulichikhin VG *Vysokomolekuliarnye Soedinenia* 39 (1997) 1511 (en Russe)
[Bochek *et al*., 1987]	Bochek AM, Petropavlovskii GA, Shek VM *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 60 (1987) 668 (en Anglais)
[Braverman *et al.*, 1990]	Braverman LP, Romanov VV, Lunina OB, Belasheva TP, Finger GG *Khimicheskie Volokna* 6 (1990) 32 (en Anglais)
[Chanzy *et al*., 1979]	Chanzy H, Dubé M, Marchessault RH *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition* 17 (1979) 219
[Clasen *et al*., 2001]	Clasen C, Kulicke W-M *Progress in Polymer Science* 26 (2001) 1839
[Geil, 1963]	Geil PH Polymer Single Crystals, Interscience Publishers : New-York 1963
[Ioffe, 1944]	Ioffe VS *Uspekhi Khimii* 13 (1944) 144 (en Russe)
[Iovleva *et al*., 1986]	Iovleva MM, Bandurian SI, Mokrov MV, Belousov YuYa, Papkov SP *Khimicheskie Volokna* 3 (1986) 28 (en Anglais)
[Kim *et al*., 1999]	Kim DB, Lee WS, Jo SM, Lee YM, Kim BC *Polymer Journal* 33 (2001) 18
[Kogan *et al*., 1984]	Kogan EG, Platonov VA, Vasil'eva NV, Balashova OB, Kulichikhin VG *Khimicheskie Volokna* 4 (1984) 30 (en Russe)
[Morris, 1984]	Morris ER Gums and Stabilisers for the food industry 2. Eds. G.O. Philips, D.J. Wedlock, P.A. Williams, Oxford, UK, (1984)
[Morris, 1990]	Morris ER *Carbohydrate Polymers* 13 (1990) 85
[Navard *et al*., 1980]	Navard P, Haudin J-M

	The British Polymer Journal 12 (1980) 174
[Navard *et al*., 1986]	Navard P, Haudin J-M *Journal of Applied Polymer Science* 32 (1986) 5829
[Petrovan *et al*., 2001]	Petrovan S, Collier JR, Negulescu II *Journal of Applied Polymer Science* 79 (2001) 396
[Platonov *et al*., 1983]	Platonov VA, Belousov YuYa, Pozhalkin NS, Zenkov ID, Kulichikhin VG *Khimicheskie Volokna* 1 (1983) 27 (en Anglais)
[Schulz *et al*., 2000]	Schulz L, Seger B, Burchard W *Macromolecular Chemistry and Physics* 201 (2000) 2008
[Woodward, 1995]	Woodward AE Understanding Polymer Morphology, Hanser Publishers : Munich (1995)

V. Régénération

La formation de la structure des produits cellulosiques est initiée lors du passage de la solution extrudée dans l'air où elle subit une déformation due à l'étirage (filage des fibres) et au gonflement (fabrication des films). La structure évolue lors de coagulation de la solution ainsi que lors des traitement suivants, notamment le lavage et le séchage du produit.

Nous allons nous intéresser ici aux mécanismes qui gouvernent la régénération de la cellulose des solutions cellulose-NMMO-eau et à la formation de la structure durant celle-ci. Nous débuterons ce chapitre par une synthèse des connaissances développées à ce sujet dans le domaine de fabrication des fibres et des films. Le manque d'informations concernant la cinétique de régénération et la formation de structure dans le système, objet de notre étude, nous conduira à chercher les renseignement nécessaires dans le domaine de préparation des membranes à partir des systèmes polymère / solvant / non-solvant. Nous décrirons ensuite les méthodes d'investigation de la cinétique de régénération et des structures des objets cellulosiques et présenterons les résultats de nos recherches.

V.1. Etude bibliographique

V.1.1 Précipitation de la cellulose à partir des solutions cellulose-NMMO-eau

Certains aspects de la précipitation de cellulose à partir des solutions cellulose-NMMO-eau ont été décrits dans la littérature. La précipitation qui a lieu lorsqu'un non-solvant tel que l'eau ou l'alcool est ajouté à la solution a été pour la première fois décrite par Franks [Franks *et al*., 1980] et McCorsley [McCorsley *et al*., 1981] au début des années 1980. Ils ont noté que la plupart des produits cellulosiques régénérés ou précipités des solutions présentent un arrangement moléculaire correspondant à la cellulose II.

Dubé [Dubé *et al*., 1983] a étudié la précipitation et la cristallisation de la cellulose à partir des solutions dans les oxydes d'amines tertiaires en fonction du poids moléculaire, de l'orientation des chaînes, de la nature et de la température du bain et des conditions de séchage. Les auteurs ont constaté que la cristallinité des produits précipités dans l'eau est plus grande que celle des produits précipités dans le méthanol. La précipitation des solutions orientées (anisotropes) donne des produits beaucoup plus cristallins que celle des solutions isotropes. La largeur des cristallites est la même dans les échantillons issus des solutions isotropes et anisotropes (4nm) tandis que la longueur est un peu plus importante dans le cas des solutions orientées, 18nm contre 13,5nm pour les solutions non-orientées. L'augmentation de la température du bain provoque également une hausse de la cristallinité. L'augmentation de la concentration de cellulose de 10% à 25% n'affecte pas la cristallinité d'une façon significative. En revanche, si le poids moléculaire de la cellulose augmente, la cristallinité diminue. D'autre part, il a été constaté que le séchage à l'air de la cellulose précipitée dans un bain d'eau déclenche la cristallisation si le matériau n'est pas encore cristallin ou s'il est amorphe, comme dans le cas de précipitation dans le bain de méthanol. Le traitement dans

l'eau bouillante des échantillons cellulosiques après la précipitation accroît la cristallinité du matériau déjà cristallin ou alors déclenche l'apparition d'un nouveau polymorphe – la cellulose IV, dans le matériau peu cristallin.

Les travaux de Quenin [Quenin, 1985] portant sur l'étude de la cellulose précipitée des solutions cellulose-NMMO-eau montrent que la cristallisation de la cellulose sous forme fibrillaire est prédominante. La croissance est modifiée suivant le DP de la cellulose utilisée : avec un DP faible l'auteur a obtenu des monocristaux dans lesquels l'axe des chaînes cellulosiques est orthogonal au plan de base. Pour les DP supérieurs l'auteur a observé des fibres dont l'axe des chaînes est parallèle à l'axe du cristal. Les plans de croissance sont différents dans les deux cas. Les expériences de précipitation menées à différentes températures ont confirmé la présence du polymorphe IV aux température élevées ; son taux augmente quand la température croît. A une température donnée, la croissance de la cellulose IV est favorisée pour les faibles DP.

Une équipe coréenne [Bang *et al*., 1999] qui a étudié récemment l'influence de la concentration et du degré de polymérisation de la cellulose ainsi que celle de la concentration du bain NMMO-eau a conclu que la cristallinité diminue légèrement quand la concentration en cellulose de la solution et le DP augmentent et qu'elle croît avec la concentration de la NMMO dans le bain. Les auteurs constatent que les cristallites deviennent plus petits lorsque la concentration et le DP de la cellulose augmentent ; leur taille augmente avec la concentration de la NMMO dans le bain. La densité des échantillons ne subit pas de changement avec l'évolution de la concentration et du DP mais augmente avec la concentration de la NMMO dans le bain.

V.1.2 Formation de structure lors de fabrication des fibres et des films par le procédé NMMO

V.1.2.1 Fibres

L'influence des paramètres physiques sur la structure et propriétés des fibres de cellulose dans le procédé NMMO a été étudiée par des méthodes variées. Les paramètres dont l'importance est capitale sont : l'état de la solution, la composition du bain de régénération, le rapport entre la longueur et le diamètre des orifices de la filière, la distance entre la filière et l'entrée du bain (entrefer), la vitesse de filage, la tension de filage, le taux d'étirage, la température et l'humidité. Le schéma décrivant le procédé de fabrication des fibres a été donné dans le Chapitre I (Figure I.7).

- *avant le bain*

Les chaînes de cellulose s'orientent dans l'écoulement du filage. Une première orientation a lieu avant et dans la filière. Le convergent qui permet de passer d'un faible taux de cisaillement à un fort taux de cisaillement dans la filière oriente par élongation les chaînes. Ensuite, les chaînes sont orientées fortement pendant la phase d'étirage dans l'air, entre la sortie de la filière et l'entrée du bain de coagulation.
Liu et ses collaborateurs [Liu *et al*., 2001] ont montré que l'évolution du diamètre de la fibre dans l'air dépend de la vitesse de filage et du débit de la solution. Pour un débit constant le

diamètre de la fibre diminue au fur et à mesure que l'on s'approche du bain ; à l'entrée du bain il est d'autant plus faible que la vitesse de filage est élevée. La position à laquelle le diamètre commence à diminuer se trouve d'autant plus près de la filière que la vitesse de filage est grande. Si le débit de la solution ou la concentration de cellulose dans cette dernière diminuent, alors le diamètre baisse d'une façon plus rapide et la position à laquelle il devient pratiquement constant se déplace vers la filière. Les auteurs ont conclu que dans le bain coagulant le diamètre de la fibre ne subit plus de changement et garde la dimension qu'il avait à l'entrée du bain. Ces résultats sont assez évident et sont très classiques du filage textile.
La température de la surface de la fibre diminue de 110°C à 30°C, d'autant plus vite que la vitesse de filage est grande et la concentration de cellulose faible.
Le calcul de la viscosité élongationnelle apparente en fonction de la vitesse de filage a permis de conclure que la solution cellulose-NMMO-eau ne subit pas de changement de phase durant son passage dans l'air, la fibre n'est pas solidifiée mais se trouve dans un état caoutchouteux ou de gel.

L'observation en microscopie électronique à balayage des sections des fibres après la rupture (ces fibres ont été filées par le procédé NMMO) à permis à Kim [Kim *et al*., 2002] d'affirmer que la cristallisation de la solution cellulose-NMMO-eau a lieu lors du passage de la fibre dans l'air. Une faible teneur en eau de la solution favoriseraient la cristallisation et augmenteraient la résistance à la rupture des fibres. Les auteurs observent la cristallisation même dans les fibres filées à partir d'une solution à 15% de cellulose et de poids moléculaire élevé. Ces résultats contredisent les conclusions de Liu et nous paraissent surprenants. Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que l'apparition des germes du solvant est retardée lorsque la température est élevée et la cristallisation du solvant est d'autant plus lente que la concentration de la cellulose est importante. Le solvant, se trouvant dans une solution à 15% de cellulose qui sort d'une filière sous forme d'un filament et dont la température initiale atteint 100°C, devrait rencontrer quelques difficultés pour cristalliser pendant le passage de celui-ci dans l'air.

En 1987 Loubinoux [Loubinoux *et al*., 1987] note que le module élastique des fibres filées à partir d'une solution de cellulose dans la NMMO à 15% de cellulose augmente et que sa résistance à la rupture diminue quand le taux d'étirage augmente. La valeur du module approche celle des fibres de viscose tandis que la résistance à la rupture reste faible.
Les travaux d'une équipe russe [Romanov *et al*., 1989a], [Romanov *et al*., 1989b] mentionnent la possibilité d'obtenir des fibres avec des propriétés élastique supérieures par la précipitation dans un bain d'alcool isopropyle.

Mortimer [Mortimer *et al*., 1996d] a étudié l'influence de la longueur du passage dans l'air, de la température, de la vitesse de filage, du taux d'étirage, de l'humidité et de la teneur en eau des solutions sur la structure des fibres. Il a montré que la biréfringence de la fibre atteint une limite juste avant son entrée dans le bain. L'auteur a conclu que l'orientation subie par les chaînes lors l'étirage dans l'air est fixée à l'entrée du bain. En effet, les molécules des liquides polaires telles que l'eau ou les alcools attirent les molécules de la NMMO. Ceci permet aux molécules de la cellulose de recréer les liaisons hydrogène et de former des cristaux.
Les valeurs maximales du module et de la biréfringence et, par conséquent, les valeurs limites des propriétés mécaniques sont obtenues à des taux d'étirage assez faible, entre 4 et 6 [Mortimer *et al*., 1996a], [Coulsey *et al*., 1996].
La cristallinité des fibres qui est de 43% environ, semble être indépendante du taux d'étirage [Lenz *et al*., 1994], [Mortimer *et al*., 1996b].

Mortimer a aussi démontré que la distance entre la filière et le bain ainsi que le taux d'humidité dans l'entrefer affectent la résistance des fibres [Mortimer *et al*., 1996c]. Celle-ci diminue si la longueur de l'entrefer augmente. L'air froid et sec autour de la fibre lors de son passage dans l'air a pour effet l'augmentation de la fibrillation. En revanche, la fibrillation est faible dans un milieu chaud et humide. Plus la longueur du passage dans l'air est grande et plus la fibrillation est faible. Ceci est dû au fait que les chaînes de cellulose ont le temps de se relaxer avant que la structure soit fixée dans le bain coagulant. La diminution de la concentration de cellulose dans la solution provoque la réduction de la fibrillation mais aussi des propriétés mécaniques des fibres. C'est le résultat de l'élasticité réduite et du temps de relaxation des chaînes plus court des solutions plus diluées, la fibre a ainsi le temps de se relaxer avant qu'elle ne pénètre dans le bain. La réduction de la teneur en eau des solutions cellulose-NMMO-eau dans le cas où l'entrefer est court a pour effet l'augmentation de l'orientation, l'amélioration de la résistance mais aussi l'augmentation de la fibrillation. Ceci semble montrer que la fibrillation est d'autant plus grande que l'orientation cristalline est élevée.

- *dans le bain et après le bain*

Les conditions de précipitation, le séchage et les traitements qui suivent affectent considérablement la morphologie et la structure cristalline des fibres.
La formation de structure lors de coagulation de fibres n'est pas bien connue malgré les discussions qui accompagnent ce sujet depuis la mise au point du procédé de fabrication des fibres Lyocell. On pourrait penser que la coagulation dans le bain suit le principe de séparation de phases dans les systèmes polymère / solvant / non-solvant bien connu dans le domaine de préparation de membranes [Koenhen *et al*., 1977], [Wijmans *et al*., 1985] etc. que nous décrirons dans le paragraphe suivant. Dans l'immédiat nous allons faire un aperçu des renseignements sur la structure disponibles à ce jour.

Dubé [Dubé *et al*., 1983] a estimé le temps de la séparation de phases pendant la régénération des objets cellulosiques à 150ms, Coulsey [Coulsey *et al*., 1996] à 50ms ; Mortimer [Mortimer *et al*., 1996a] donne une valeur de 1-2s pour la coagulation complète d'une fibre de 50µm.

En 1987 Loubinoux [Loubinoux *et al*., 1987] montre que la section transversale des fibres filées à partir des solutions cellulose-NMMO-eau à 15%-20% de cellulose est circulaire.
La formation d'une structure poreuse pendant la précipitation dans l'isopropyl des fibres filées à partir de la solutions de cellulose dans la NMMO est décrite pour la première fois par Romanov [Romanov *et al*., 1988]. Il l'explique en terme de séparation de phase et note que le fait d'augmenter la température du bain de 20°C à 35°C conduit à la formation des régions de faible viscosité plus larges et à la génération d'une structure plus poreuse.

Dubé [Dubé *et al*., 1983] mentionne que les échantillons orientés possèdent une structure fibrillaire. Il attribue l'aspect des courbes de diffraction des rayons X aux petits angles à la présence de micropores plutôt qu'à celle des régions cristallines et amorphes. Ces micropores seraient créés par un compactage imparfait des fibrilles lors du séchage.

Une étude récente sur la coagulation de la cellulose à partir de la solution cellulose-NMMO-eau suivie par RMN [Laity *et al*., 2002] montre que ce processus évolue en quelques étapes. Tout d'abord l'eau diffuse dans la solution de cellulose et la composition de la solution se retrouve dans la région biphasique. Ceci initie la séparation de phase et augmente la diffusion.

La dernière étape consiste en l'échange entre la NMMO contenue dans la solution et l'eau du bain de régénération. L'évolution de la structure semble se poursuivre après la fin de changement de composition dans le gel de cellulose hydraté. L'auteur indique que le coefficient de diffusion n'est pas le même près de l'interface solution de cellulose/eau et à l'intérieur de la solution de cellulose. De plus, le coefficient de diffusion augmente avec le temps. Près de l'interface la valeur du coefficient de diffusion varie entre $0{,}3\cdot10^{-3}$ et $1{,}5\cdot10^{-3}$mm²/s et à l'intérieur de l'échantillon elle évolue de $0{,}05\cdot10^{-3}$ à $0{,}4\cdot10^{-3}$mm²/s en 240s. Une mesure effectuée à partir d'un changement global de composition de la solution lors de régénération donne une valeur de $13{,}5\cdot10^{-5}$mm²/s. L'auteur indique également qu'à l'erreur expérimentale près, les coefficients de diffusions relatifs au départ de la NMMO et à l'arrivée de l'eau sont identiques.

V.1.2.2 Modèles structuraux des fibres

En 1994 Schurz [Schurz *et al*., 1994] propose un modèle structural pour les fibres filées à partir des solutions de cellulose dans la NMMO selon lequel la longueur des cristallites qui constituent les microfibrilles atteint 90% de la longueur totale de la région cristalline plus celle de la région amorphe. L'orientation des zones cristallines ainsi que celle des zones amorphes est forte. A cause de cette longueur importante des régions cristallines, les régions amorphes des fibrilles voisines ne sont capables de former que très peu d'enchevêtrements. Ceci peut expliquer une forte tendance à la fibrillation observée dans ces fibres. En 1995 ce même auteur [Schurz *et al*., 1995] accentue le fait de la présence des pores dans la structure exposée plus haut et décrit la structure d'une fibrille élémentaire. Il dit que la structure des fibres de cellulose régénérée est indépendante de la façon dont la cellulose native ait été transformée. On distingue quatre domaines qui constituent une fibrille élémentaire (Figure V.1) : les cristallites (A), les régions amorphes (B), les régions qui relient latéralement les régions amorphes (C), les agrégats de cristallites (D) et les pores (E). L'auteur trouve que la fraction volumique des pores dans une fibre se situe entre 10^{-4} et 10^{-3}. Il affirme également que cette valeur n'influence pas de façon significative les propriétés mécaniques. En revanche, la forme et l'orientation des pores sont d'une importance capitale. Des pores orientés d'une forme allongée, situés entre les fibrilles élémentaires, seraient responsable de la ténacité élevée des fibres filées par le procédé NMMO.

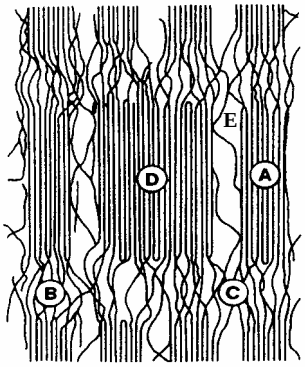


Figure V.1 Structure d'une fibre de cellulose régénérée : cristallite (A), région amorphe (B), liaison entre les région amorphes (C), agrégat de cristallites (D) et pores (E) [Schurz, 1994].

La première publication évoquant la structure coeur-peau des fibres Lyocell date de 1999 [Jianchin *et al*., 1999]. Les expériences de gonflement des fibres dans la solution aqueuse de soude et l'observation des fibres au microscope électronique à balayage ont permis de proposer le modèle suivant (Figure V.2). La fibre est composée d'une peau composite et d'un coeur cristallin constitué de fibrilles parallèles (Figure V.2a). La surface de la peau constitue près de 3% de la surface transversale totale de la fibre. Cette peau amorphe et très élastique est composée de deux couches : une couche supérieure très fine et une autre, plus épaisse, qui est plus proche du coeur. Les chaînes de cellulose dans la couche supérieure ont une orientation plus faible que les chaînes de la couche inférieure. Le coeur est composé de fibrilles parallèles très orientées et de zones amorphes qui, elles-mêmes, sont constituées de microfibrilles qui font office de connecteurs entre les fibrilles (Figure V.2b). Il peut y avoir un certain nombre de pores et de défaut dans les zones amorphes. Ce modèle explique bien la fibrillation des fibres saturées par l'eau ou une solution alkaline. Le coeur gonfle grâce à la présence des zones amorphes (Figure V.2c). La peau, très élastique, parvient à maintenir l'intégrité de la fibre jusqu'à ce qu'elle cède et éclate sous une contrainte mécanique.

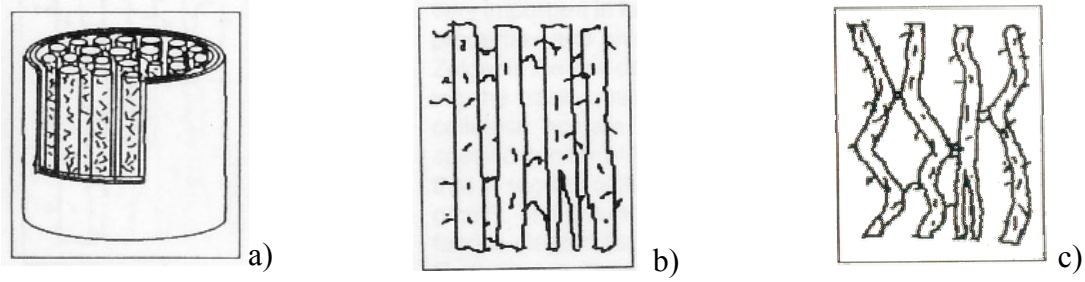


Figure V.2 Modèle d'une fibre Lyocell [Jianchin et al., 1999].

Fink [Fink *et al*., 2001] décrit la structure des fibres issues du procédé NMMO comme dense avec, néanmoins, des pores dont la taille varie entre 5 et 100nm. Selon lui, la structure est uniforme tout le long de la section transverse, excepté une fine couche, encore plus dense, au bord. Il note aussi que le taux de cristallinité est plus élevé que dans le cas des fibres viscose (42% et 30% respectivement). Les cristallites sont plus longs et plus fins (longueur 15-45nm, largeur 3,5-5,5nm) que dans le cas des fibres viscose (longueur 11-25nm, larguer 5-11nm). Les expériences de diffusion des rayons X aux grands angles sur les fibres fraîchement filées ont permis de conclure que l'arrangement supramoléculaire n'est pas achevé à ce stade (les pics typiques de la cellulose II sont trop faibles). L'auteur note que la vitesse de filage affecte l'orientation des fibres qui est d'autant plus grande que la vitesse est importante. Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles ont permis de définir la taille des entités diffusantes. Selon Fink se sont des agrégats des fibrilles dont le diamètre initial (fibre jamais séchée) est de 17nm. Ce diamètre croît lors du séchage pour atteindre 25nm pour une fibre sèche. L'auteurs estime que dans une fibre sèche il y a près de 30 agrégats.
La précipitation des fibres dans les alcools différents permet de comparer les structures générées dans chaque cas. La précipitation dans l'éthanol donne une structure aussi dense que celle qui est observée dans le cas de précipitation dans l'eau. En revanche, l'isopropanol, l'isobutanol et l'hexanol confèrent aux fibres une structure coeur-peau. Le coeur n'est pas compact et contient des pores dont la taille atteint 1µm. La peau est plus dense et contient des pores de 15 à 60nm. De plus, avec l'augmentation du poids moléculaire des alcools, l'orientation des fibres et la résistance à la rupture diminuent. En revanche, l'augmentation du poids moléculaire des alcools dans le bain abaisse la tendance à la fibrillation. Les résultats de ces observations ont permis de frayer le chemin de l'amélioration des propriétés des fibres,

surtout de la réduction de leur tendance à la fibrillation. En effet, une précipitation en deux étapes, la première dans un bain d'alcool est appelée à créer une peau peu orientée et plus épaisse, et la seconde, dans un bain d'eau, à créer un coeur dense et bien orienté. Ainsi la structure du coeur serait à l'origine d'une bonne résistance à la rupture et celle de la peau protègerait les fibres de la fibrillation.

Les expériences récentes de la diffusion des rayons X aux petits angles [Vickers *et al*., 2001] ont permis de suivre l'évolution de la structure des fibres filées et jamais séchées après le séchage et le remouillage. Il apparaît qu'une fibre fraîchement filée est constituée de deux phases dont l'une est la cellulose cristalline et l'autre - l'eau remplissant les pores. La fibre séchée en possède trois : la cellulose cristalline, les pores remplis de l'air et les défauts de structure. La longueur des pores des fibres avant le séchage est de 500nm et la largeur de 3nm. Après le séchage la longueur diminue (160nm) et la largeur augmente (5nm). Si l'on remouille les fibres de nouveau, la longueur des pores diminue encore (40nm) et la largeur aussi (2,8nm). Les fibres séchées sont les plus orientées, les fibres fraîchement filées le sont un peu moins ; le fait de remouiller les fibres séchées les rend encore moins orientées. Le fait d'augmenter la température du bain de coagulation permet d'accroître la taille des pores.

V.1.2.3 Films

Le schéma de fabrication de films cellulosiques par le procédé NMMO a été présenté sur la Figure I.8 du Chapitre I.

La littérature sur les propriétés des films n'est pas très riche car les études sur ce sujet ont débuté tout récemment, au milieu des années 1990. Comme dans le cas des fibres, il est possible de contrôler les propriétés des films par un choix judicieux des paramètres du procédé. A part les caractéristiques des solutions telles que le type de la pâte, le DP et la concentration de la cellulose, la distance entre la filière et le bain, la nature du bain etc., les taux d'étirage et de gonflage sont des paramètres essentiels pour le contrôle de l'orientation longitudinale et transversale des chaînes cellulosiques dans les films. Un travail très récent [Fink *et al*., 2001] montre que pour un taux d'étirage constant, la résistance et le module élastique longitudinaux sont pratiquement constants avec le taux de gonflage croissant, tandis que la résistance et le module élastique transversaux augmentent. La résistance et le module élastique transversaux augmentent également avec la distance entre la filière et le bain. Les propriétés mécaniques de ce film sont comparable ou même meilleures que celles de la cellophane (procédé viscose).
La section transversale des films de cellulose régénérés dans l'eau présente un réseau fibreux de cellulose parsemé de pores. La densité du réseau décroît à partir de la surface vers le centre du film, tandis que la taille des pores augmente. La température du bain affecte la densité du réseau et la taille des pores. Le séchage est la cause d'une diminution irréversible de la taille des pores ; le remouillage ne peut pas rétablir leur aspect initial.
La surface des films offre des zones où sont visibles des agrégats fibrillaires sans une orientation préférentielle.
Le taux de cristallinité et les dimensions latérales des cristallites observés dans ces films sont un peu plus faibles que ceux de la cellophane.

Nous avons vu l'évolution des connaissances sur les propriétés et les caractéristiques des objets cellulosiques issus du procédé NMMO au cours des vingt dernières années. Nous

pouvons constater que les propriétés des fibres sont relativement bien contrôlées alors que leur structure est encore sujet à controverse. Quant à l'étude des films, elle est très récente. Il manque, en revanche, une étude de la cinétique de la régénération et de l'influence de divers paramètres de la solution et du bain sur celle-ci. La régénération en terme de séparation de phase n'est pas bien décrite. Dans la suite de cette partie bibliographique, nous allons nous intéresser à la formation de la structure dans les systèmes polymère / solvant / non-solvant et à la description de la cinétique de régénération. Nous nous inspirerons des ces renseignements afin de décrire, de quantifier et de comprendre les mécanismes de la précipitation de la cellulose des solutions cellulose-NMMO-eau, objet de notre travail.

V.1.3 Formation de la structure dans les systèmes polymère / solvant / non-solvant pendant la précipitation

Nous avons mentionné dans le paragraphe précédent que la formation de la structure des fibres et des films produits par le procédé NMMO résulte vraisemblablement de la séparation de phase dans la solutions ternaire cellulose-NMMO-eau provoquée par la présence d'une quantité importante de non-solvant. Ce phénomène est bien connu dans le domaine de préparation des membranes. Nous présenterons quelques notions qui illustrent les mécanismes de la séparation de phase dans les systèmes ternaires polymère / solvant / non-solvant.

On recense plusieurs techniques de préparation des membranes mais la plupart sont produites par le processus d'inversion de phases qui consiste à coaguler un film fin d'une solution de polymère dans un bain de non-solvant. Le mécanisme de la formation des membranes est complexe car de nombreux paramètres y sont impliqués. Dans les années 1960 la structure de type éponge des membranes a été expliquée par certains auteurs parmi lesquels Kesting [Kesting, 1971]. Selon eux les gouttes sphériques ou les micelles dans lesquelles les molécules de polymère sont concentrées sur les surfaces extérieures se forment. Les micelles entrent en contact les unes avec les autres afin de former des structures polyédriques. Le processus est complété par la désolvatation du polymère et la déplétion capillaire.

Selon d'autres sources, la structure asymétrique finale est intimement liée à la vitesse de précipitation [Frommer *et al*., 1972] et [Strathmann *et al*., 1975]. Une structure du type éponge apparaît quand cette vitesse est faible. La présence de larges pores en formes de doigts est associée aux vitesses de précipitation élevées.

Koenhen [Koenhen *et al*., 1977] et Broens [Broens *et al*., 1980] ont proposé le mécanisme suivant pour la formation de la structure dans les systèmes polymère / solvant / non-solvant lors de précipitation. La première étape est la désolvatation de la couche supérieure (peau) qui provoque la cristallisation (polymères cristallisables) ou la gélification par enchevêtrement (polymères amorphes). L'étape suivante est la séparation de phase liquide-liquide de la solution sous la peau. Elle peut être suivie de la gélification de la phase concentrée. Les auteurs mentionnent la présence, sous certaines conditions, des cavités en forme de doigts.
La séparation de phase liquide-liquide peut se produire suivant deux mécanismes différents que nous détaillerons ci-dessous.

- *Séparation de phases liquide-liquide*

Nous allons rappeler brièvement les considérations théoriques de la séparation de phases liquide-liquide. Elle peut avoir lieu lorsque le système peut abaisser son enthalpie libre de mélange ΔG_m en se séparant en deux phases liquides. La Figure V.3 présente un graphique de la surface de ΔG_m pour un système ternaire polymère / solvant / non-solvant.

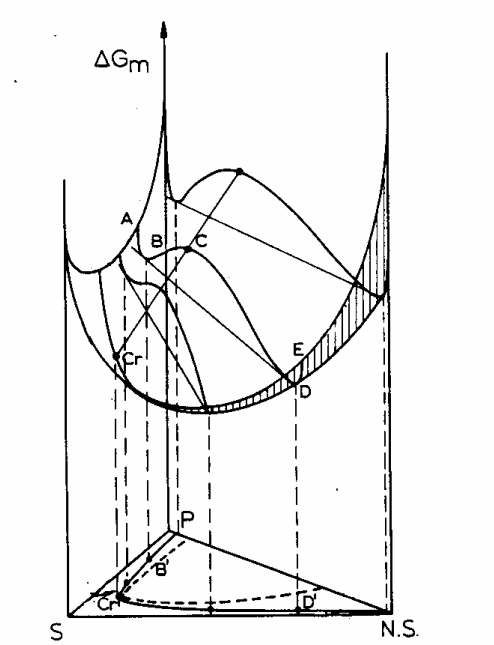


Figure V.3 Graphique de surface de l'enthalpie libre de mélange ΔG_m pour un système polymère (P) / solvant (S) / non-solvant (NS) [Broens et al., 1980].

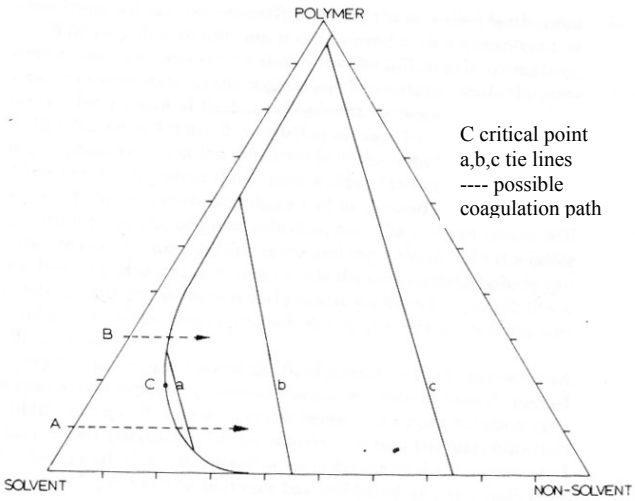


Figure V.4 Diagramme de phases schématique d'un système ternaire polymère / solvant / non-solvant [Koenhen et al., 1977].

Toutes les paires de compositions (comme B et D) ayant un plan tangent à la surface ΔG_m commun appartiennent au tracé de la ligne de coexistence, la binodale. La position de la binodale est déterminée par les interactions entre les composants du système qui peuvent être transcrites en termes de paramètres binaires polymère / solvant, polymère / non-solvant et solvant / non-solvant. Les points correspondant aux compositions B et D ont des potentiels chimiques identiques et forment les phases en équilibre. Pour toute la composition entre les points B et D le système peut abaisser l'enthalpie libre de mélange en se séparant en deux phases de composition correspondant aux B et D. Au point critique Cr ces compositions sont identiques. Les points à droite du point B et à gauche du point D correspondent aux compositions pour lesquelles le mélange est métastable et la séparation de phases a lieu uniquement si les germes formés ont une composition suffisamment proche de la composition de l'autre coté de la courbe de démixion. Ces germes croissent alors jusqu'à ce que la séparation en phases de composition B et D s'achève. Ce mécanisme s'appelle la germination et croissance.
Les compositions autour du point C sont instables et sensibles à des très faibles fluctuations. C'est la séparation de phase spinodale. Elle pourra avoir lieu si le système traverse la spinodale avant que la germination commence.

Lequel des deux mécanismes gouverne donc la formation de la structure dans les solutions ternaires polymère / solvant / non-solvant ? Les premiers travaux attribuaient ce rôle au

mécanisme de germination et croissance. Il serait à l'origine de la structure observée dans le cas des systèmes polyuréthane / diméthylformamide / eau [Koenhen *et al*., 1977], acétate de cellulose / dioxane / eau [Broens *et al*., 1980], polysulfone / diméthylacétamide / eau [Wijmans *et al*., 1985] etc. La décomposition spinodale a rarement été mentionnée, probablement à cause de sa rapidité et des difficultés de sa quantification. Récemment, ce mécanisme a été mis en évidence par la diffusion de lumière dans le système acétate de cellulose / acétone / eau dans la gamme de concentration d'acétate de cellulose entre 11% et 21% [Nunes *et al*., 1996].

Un système composé d'un polymère, d'un solvant et d'un non-solvant est souvent représenté par sa portion isotherme (Figure V.4). Quand une solution de polymère est coagulée en présence d'un non-solvant, on peut supposer qu'après l'étape de la formation de la peau, la concentration du polymère dans le système est constante parce que celle du solvant diminue et celle du non-solvant augmente. Dans le système illustré sur la Figure V.4 les solutions à 10% et à 30% de polymère traversent la binodale de deux côtés opposés du point critique. Dans le premier cas on observera la germination et la croissance de la phase concentrée (A) tandis que dans le second, la germination et la croissance de la phase diluée aura lieu (B). Les conséquences sur la morphologie de la solution coagulée sont évidentes. Dans le cas A on observera les sphères de la phase concentrée en polymère dispersées dans la solution diluée alors que dans le cas B ce seront les sphères de la phase diluée dispersées dans la matrice de concentration en polymère élevée.

La formation de la peau va créer une barrière pour la diffusion du non-solvant dans le film et la diffusion du solvant du film vers le bain. Broens [Broens *et al*., 1980] a défini les facteurs qui favorisent la formation d'une peau dense : concentration initiale du polymère élevée, faible tendance du non-solvant à la pénétration et faible température du bain. Selon lui, la peau des membranes asymétriques est constituée d'agrégats sphériques, appelés nodules, dont la taille varie entre 20 et 200nm. La formation de la peau va augmenter la barrière pour la diffusion du non-solvant dans le film et la diffusion du non-solvant du film vers le bain. Ceci signifie que la séparation de phases dans la région sous la peau aura lieu pour une concentration en polymère inférieure à celle de la peau. Deux structures différentes de cette sous-couche peuvent alors être observées : l'une sous forme d'éponge et l'autre contenant des cavités coniques en forme de doigts.
Les pores de la structure du type éponge correspondent, selon l'auteur, aux germes de la phase diluée qui se sont développés dans la matrice du polymère. Si la concentration du polymère à l'endroit où la séparation liquide-liquide se produit ne change pas beaucoup suivant l'épaisseur du film, alors la densité de germination et, par conséquent, la structure poreuse, vont être uniformes. Si l'on veut obtenir une structure à pores ouverts, il est nécessaire d'atteindre un certain degré de coalescence avant que les parois des cavités se solidifient par gélification ou cristallisation. Il est possible de gérer ce phénomène en choisissant judicieusement la concentration initiale du polymère.
La présence de larges cavités en forme de doigts dont la taille peut atteindre plusieurs microns et même se propager sur la totalité de l'épaisseur de la membrane est souvent observée dans le cas de précipitation par immersion. L'explication de ce phénomène donnée par Strathmann [Strathmann *et al*., 1975] consiste en la pénétration du non-solvant à travers les défauts de la surface. Barton [Barton *et al.*, 1997] fait référence à une autre possibilité selon laquelle la formation de doigts est gouvernée par les forces de la pression osmotique générées dans la phase pauvre en polymère.
Broens [Broens *et al*., 1980] propose le mécanisme suivant pour la formation de pores dans les membranes:

- quand la peau est formée, le non-solvant pénètre dans la région sous-jacente plus rapidement à certains endroits de la peau (là, où celle-ci est plus fine ou bien là, où il y a un relâchement local) ;
- le solvant diffuse de la solution vers ces endroits créant un fort gradient de concentration et donc une cavité;
- le transfert de masse est plus rapide dans la cavité que dans la solution environnante. Au début la vitesse de croissance de la cavité peut être plus grande que l'avancement moyen du front de coagulation. Ailleurs la force qui gouverne le transport du solvant peut devenir plus faible à cause de la chute du gradient, stoppant la croissance de la cavité.

Une fois que la cavité arrête de croître, la séparation de phases liquide-liquide classique peut avoir lieu dans la solution qui l'entoure.

Shen [Shen *et al.*, 1982] mentionne également différents types de morphologies qui prédominent dans les membranes fabriquées à partir de la solution d'éthyle cellulose : une très dense, une autre du type éponge et une troisième contenant des cavités coniques en forme de doigts. Les résultats expérimentaux indiquent que la façon dont ces structures sont formées dépend de la vitesse de précipitation du polymère. Celle-ci est définie par les vitesses de diffusion du solvant de la solution vers le bain et du non-solvant du bain vers la solution. Les auteurs se penchent sur les facteurs qui affectent la vitesse de précipitation du polymère parmi lesquels le pouvoir solvant, la concentration du polymère et les interactions solvant / non-solvant. Le pouvoir solvant relatif à l'interaction du polymère et du solvant peut être défini par les paramètres de solubilité de ces deux composants. Plus les valeurs des paramètres de solubilité sont proches, plus le pouvoir solvant est élevé et plus la vitesse de précipitation est faible. Dans ce cas la structure éponge est la plus probable.
L'influence de l'interaction entre le solvant et le non-solvant sur la structure et les propriétés des membranes est représentée sur le diagramme ternaire de la Figure V.5.

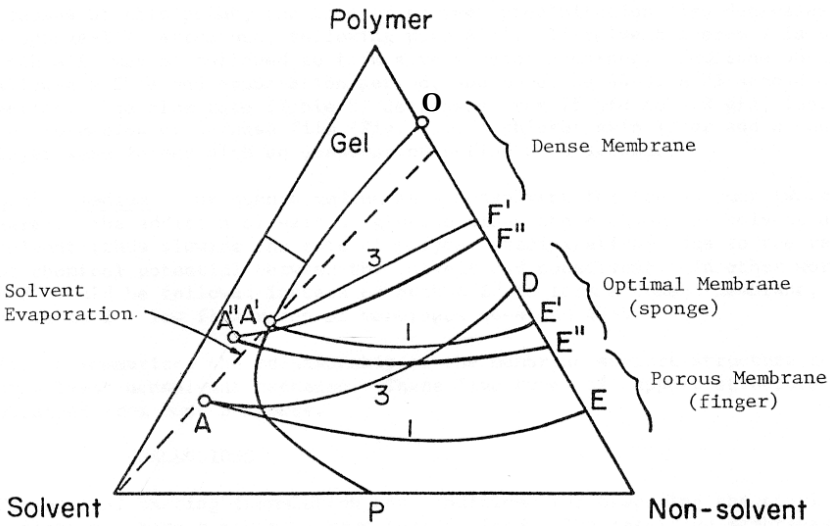


Figure V.5 Diagramme de phases du système éthyle cellulose / solvant / eau montrant le chemin de précipitation pour des différents rapports des vitesses de diffusion du solvant et du non-solvant [Shen et al., 1982].

La succession des points A, A', O correspond à l'évaporation du solvant et à la formation d'un film dense. Le chemin AE correspond à la formation de la structure lorsque l'eau pénètre dans le film plus vite que le solvant ne le quitte. Il en résulte une membrane dont les larges

pores sont en forme de doigts. Le chemin AD correspond au cas où le solvant quitte la solution plus vite que l'eau n'y pénètre. La structure résultante est du type éponge avec de petits pores.
Le point A'' correspond à une concentration du polymère plus élevée que celle du point A. La structure générée par la précipitation sur le chemin A''E'' est du type éponge. Cette différence est due à la viscosité de la solution qui est plus élevée dans ces conditions. Tandis que pour le chemin AE la pénétration de l'eau est plus rapide que le départ du solvant, le fait d'augmenter la concentration du polymère rend les vitesses presque égales. Si l'on augmente la concentration du polymère encore plus, alors une structure dense pourrait en résulter. La Figure V.6 montre les photographies des structures correspondant à différentes concentrations du polymère.

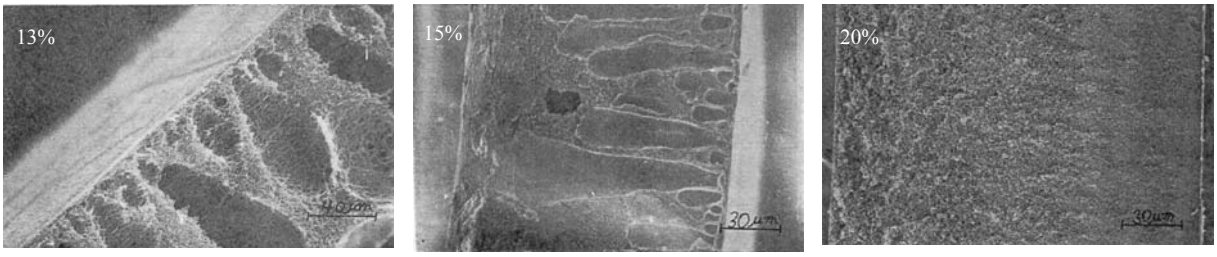


Figure V.6 Morphologies des membranes préparées à partir des solutions avec les concentration du polymère variables [Shen et al., 1982].

Si l'on évapore le solvant de la solution initiale (point A), la concentration du polymère dans la peau va augmenter (point A'). Puisque la vitesse d'échange entre le solvant et le non-solvant diminue, alors la vitesse de précipitation diminue aussi et une structure du type éponge est crée sur le chemin de précipitation A'E'. Si l'on change la nature du solvant la précipitation suivra, par exemple, le chemin A'F' et une structure dense sera formée.
Figure V.7 schématise l'influence des conditions de précipitation en termes de vitesses de pénétration du non-solvant et du départ du solvant sur la structure des membranes et représente les structures observées pour la plupart des polymères.

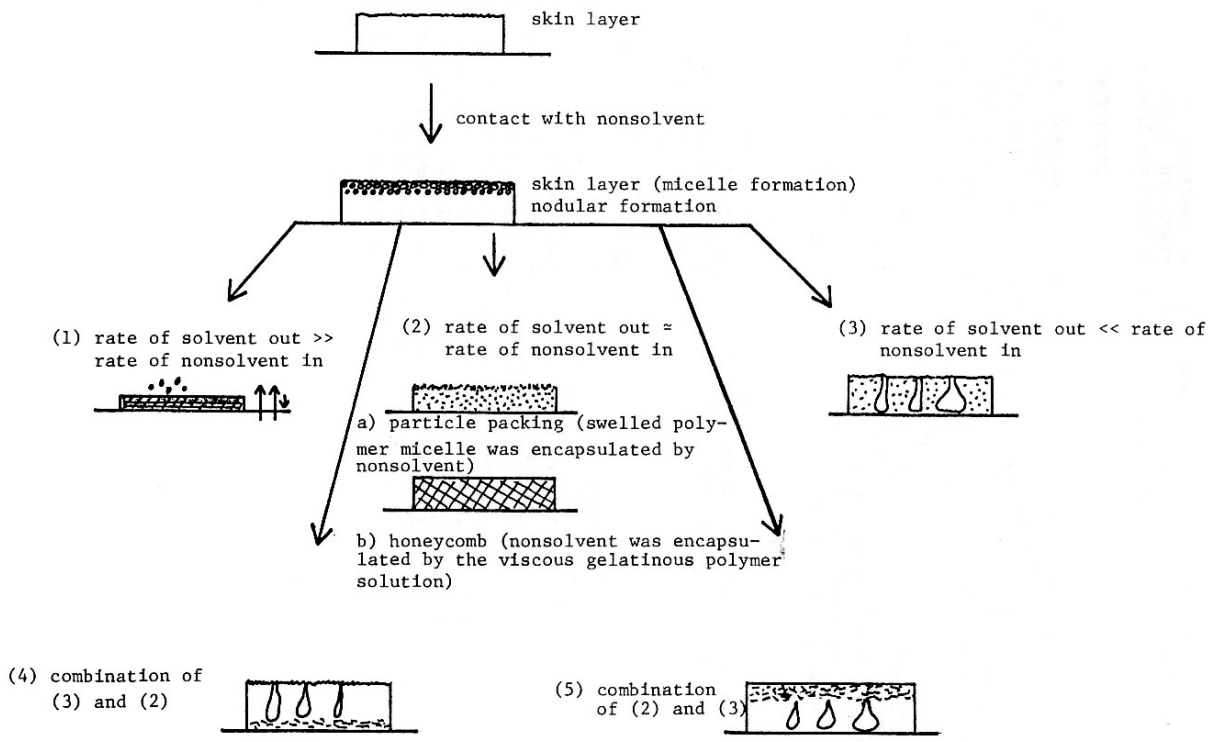


Figure V.7 Mécanisme de la formation des structures dans les membranes [Shen et al., 1982].

Cohen et collaborateurs [Cohen *et al.*, 1979] ont proposé une théorie relative à l'apparition de la structure lors de la préparation des membranes à partir des solutions des polymères. Leur modèle est basé sur la séparation de phase induite par la diffusion. Yilmaz et McHugh [Yilmaz *et al.*, 1986] l'ont approfondi et ont montré l'importance de la dépendance des paramètres d'interaction de la concentration. Néanmoins, dans les deux cas, l'équation de la diffusion qui transcrirait la dynamique de transfert de masse du côté du bain fait défaut. Ceci conduit à la recherche des conditions séparées pour la description des structures denses, d'une part, et poreuses, d'autre part. De plus, dans ce modèle, le rapport entre les flux du solvant et du non-solvant est un paramètre qui doit être déterminé expérimentalement. Ceci limite l'aptitude prédictive du modèle. Reuvers et collaborateurs [Reuvers *et al.*, 1987] ont présenté un modèle plus complet et ont développé une méthode d'évaluation des coefficients de diffusion ternaires. Mais, en considérant l'épaisseur du film infinie, ils ont obtenu des compositions interfaciales constantes, ce qui est vrai uniquement pour des temps très courts. Le modèle de Tsay et McHugh [Tsay *et al.*, 1990] qui tient compte des aspects décrits ci-dessus est suffisamment général pour donner la possibilité d'analyser un grand nombre de systèmes ternaires. Le calcul effectué pour le système acétate de cellulose / acétone / eau prédit l'existence de différents types de structures dans les membranes et permet d'obtenir le profil de concentration du polymère. L'influence de divers paramètres sur la structure est décrite ci-dessous.

La hausse de la concentration initiale du polymère est à l'origine de l'évolution de la structure en forme de doigt vers celle du type éponge et de l'épaisseur de la peau plus élevée. La concentration plus élevée du non-solvant dans la solution initiale est à l'origine de la structure avec une peau très fine où on observe des transitions éponge – doigts – éponge. La concentration plus élevée du solvant dans le bain provoque le changement de structure en forme de doigts vers une structure du type éponge, la peau est moins dense et plus fine. L'augmentation du poids moléculaire du polymère engendre une peau plus dense et plus

épaisse. L'épaisseur croissante du film occasionne une peau plus épaisse et les pores plus grands. La hausse des valeurs des paramètres d'interaction polymère / solvant et polymère / non-solvant est à l'origine de l'évolution de la structure du type éponge vers une structure en forme de doigts. La hausse de la valeur du paramètre d'interaction solvant / non-solvant cause l'évolution de la structure en forme de doigt vers celle du type éponge.
Ces prévisions semblent être confirmées dans de nombreux cas.

Les études expérimentales et les calculs à l'aide des modèles développés ont permis de progresser dans la compréhension des mécanismes qui gouvernent la formation des structures dans les membranes préparées à partir des systèmes ternaires polymère / solvant / non-solvant. Nous avons essayé de présenter brièvement l'évolution des connaissances dans ce domaine. Un bilan très détaillé est donné dans le travail de Tsay et McHugh [Tsay *et al.*, 1992]. Ainsi, en l'absence de l'évaporation, la précipitation par immersion peut être qualifiée de rapide ou de retardée. Dans le premier cas, la concentration du polymère à l'interface est très élevée et le gradient est abrupte. Ces deux facteurs favorisent la formation d'une peau très fine et dense immédiatement après l'immersion. Le gradient de concentration du bain à l'interface est très grand lui aussi. La masse à l'intérieur du film qui se trouve dans les conditions proches des conditions initiales reste fluide et ne résiste pas aux instabilités convectives. Alors, la pénétration rapide du non-solvant simultanément avec les perturbations provoquées par l'immersion, créent les conditions favorables pour la rupture de l'interface de la peau dans ses points faibles. Une croissance rapide des doigts dans la région fluide sous la peau s'en suit. Dans le deuxième cas une peau dense et épaisse et une morphologie du type éponge apparaissent.

V.1.4 Diffusion

Nous avons mentionné dans le paragraphe précédent que la vitesse de précipitation du polymère est définie par les vitesses de diffusion du solvant hors de la solution initiale et du non-solvant vers celle-ci. Nous allons rappeler ici quelques fondements théoriques de ce processus et voir de quelle manière ils peuvent être appliqués à l'évaluation de la diffusion dans le domaine objet de notre étude.

La diffusion est le processus qui consiste au transport de la matière d'un endroit du système à un autre par la mobilité moléculaire aléatoire. En 1855 Fick a adapté les équations du transfert de la chaleur par conduction démontrées par Fourier au processus de la diffusion jugeant la nature de deux phénomènes analogue. La théorie mathématique de la diffusion dans les systèmes isotropes est basée sur l'hypothèse selon laquelle la vitesse de transfert de la substance diffusante à travers une unité de surface est proportionnelle au gradient de la concentration mesuré dans la direction perpendiculaire à la surface : $F = -D\frac{\partial C}{\partial x}$ (1)

où F est la vitesse de transfert par unité de surface, C la concentration de la substance diffusante, x la coordonnée mesurée dans la direction perpendiculaire à la surface et D le coefficient de diffusion.

Dans certains cas, par exemple pour des solutions diluées, D peut être supposé constant tandis que dans d'autres sa dépendance avec la concentration peut être très prononcée. La plupart des méthodes utilisées afin d'estimer le coefficient de diffusion le supposent constant. Quand

ces méthodes sont appliquées aux systèmes où il ne l'est pas, une valeur moyenne est obtenue. Plusieurs méthodes sont basées sur l'analyse des courbes concentration – distance. Une autre possibilité est d'observer le gain ou la perte de la substance diffusante par un échantillon de taille et de forme connues.

La diffusion dans certains systèmes ne peut pas être décrite d'une façon adéquate par la loi de Fick, on parle alors de diffusion non-Fickienne (comme par exemple lorsque la substance diffusante provoque un gonflement du polymère). Les effets non-Fickiens peuvent être liés à l'influence du changement de la structure du polymère sur la solubilité et la mobilité ou provenir des contraintes internes exercées par une partie du système sur une autre lors de la diffusion. La classification selon les vitesses relatives de diffusion et de relaxation des chaînes du polymère présente trois cas :

- cas I (diffusion Fickienne) : la vitesse de diffusion est plus faible que celle de relaxation ;
- cas II : la vitesse de diffusion est beaucoup plus rapide que celle de relaxation ;
- cas III (diffusion non-Fickienne) : les deux vitesses sont comparables.

Le comportement des systèmes dans les cas I et II peut être décrit par un seul paramètre. Les systèmes décrits dans le cas I sont contrôlés par le coefficient de diffusion. Dans le cas II le paramètre est la vitesse constante de l'avancement du front. Si l'on dénote la masse de la substance diffusante absorbée à l'instant t par Kt^n (K et n étant deux constantes), alors le cas I sera caractérisé par n=½ et le cas II par n=1. Dans les systèmes où la diffusion est non-Fickienne n prend une valeur intermédiaire entre ½ et 1 ou évolue d'une valeur à une autre. Ainsi, il est nécessaire d'avoir plus d'un paramètre pour décrire le cas III.

Les systèmes dont le comportement ne peut pas être décrit par la loi de Fick ont été étudiés par nombre de chercheurs. La Figure V.8 qui présente les courbes de sorption et de désorption, illustre bien les écarts du comportement qu'ont certains systèmes en comparaison avec ceux qui obéissent à la loi de Fick. Les courbes dont la forme est celle représentée sur la Figure V.8b ont été observées dans plusieurs systèmes. La courbe de sorption présentent souvent un point d'inflexion à environ 50% de la sorption d'équilibre. Le taux de désorption initial est supérieur à celui de sorption mais la désorption devient vite plus lente et les courbes se croisent. La courbe représentée sur la Figure V.8c illustre la sorption de l'acétone par l'acétate de cellulose. Le quasi-équilibre est atteint rapidement d'abord à la surface du polymère. L'équilibre final est dû à la diffusion ultérieure.

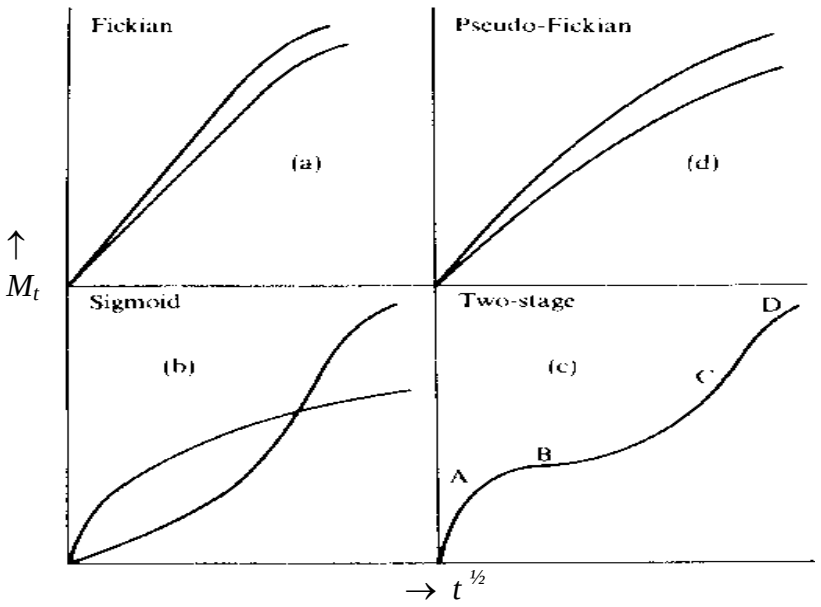


Figure V.8 Courbes de sorption et de désorption non-Fickiennes en comparaison avec les courbes caractéristiques de la loi de Fick [Crank, 1975].

V.2. Etude expérimentale de la précipitation de la cellulose des solutions cellulose-NMMO-eau

Les objectifs de ce travail sont multiples. Le but principal est de comprendre les mécanismes qui gouvernent le processus de la régénération de la cellulose à partir de la solutions cellulose-NMMO-eau lorsque cette dernière est plongée dans un bain de non-solvant composé d'eau avec ou sans NMMO.

En effet, il faut rappeler que lors du procédé de préparation de produits cellulosiques à partir d'une solution de cellulose dans la NMMO, la cellulose est régénérée après la mise en forme. La régénération se produit lorsque la solution est plongée dans un bain de non-solvant qui, le plus souvent, est de l'eau. Pour des raisons liées à la formation de la structure (voir plus haut) et aussi pour des raisons pratiques, ce bain de non-solvant contient un peu de NMMO. Il nous faut donc comprendre la cinétique de régénération par l'intermédiaire de la mesure des coefficients de diffusion de la NMMO de la solution de polymère vers le bain de non-solvant et de l'eau vers la solution de polymère. Ceci nous permettra de comprendre l'origine de la morphologie des produits régénérés et de mettre en évidence les paramètres qui les influencent.

V.2.1 Matériaux et méthodes expérimentales

V.2.1.1 Matériaux

Les solutions de cellulose dans la N-méthylmorpholine-N-oxyde utilisées tout au long de ce travail sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre précédent. Les caractéristiques de différentes pâtes cellulosiques sont rassemblées dans le Tableau I.2 du Chapitre I et les compositions des solutions sont répertoriées dans le Tableau IV.1 du Chapitre IV. L'étude des solutions préparées à partir de différentes pâtes cellulosiques permet de mettre en évidence l'influence des paramètres tels que l'origine, la concentration et le DP de la cellulose sur la cinétique de régénération et la morphologie des solutions régénérées. La nature du bain, notamment sa concentration en NMMO et sa température sont également étudiées. L'eau utilisée pour les expériences de régénération est l'eau déminéralisée fournie par Prolabo. La solution de NMMO à 50% d'eau a été achetée chez Aldrich. Les mélanges NMMO-eau à concentration variable ont été préparés par dilution de la solution à 50%.

V.2.1.2 Méthode de calcul du coefficient de diffusion. Adaptation aux système cellulose - NMMO - eau

La méthode que nous avons choisie pour évaluer la cinétique de diffusion de la NMMO vers le bain de régénération (composé d'eau, pure ou contenant de la NMMO) et celle de non-solvant (l'eau pure dans le cas général ou l'eau chargée en NMMO dans les cas particuliers) vers la solution de cellulose et en déduire les coefficients de diffusion respectifs consiste en adaptation de la méthode de sorption largement utilisée dans le domaine de fabrication de

membranes [Crank, 1975]. Il s'agit d'enregistrer l'évolution de la masse d'un échantillon de taille et de forme connues mis dans l'atmosphère de vapeur saturée et à température constante, en fonction du temps. Si la diffusion est contrôlée par un coefficient de diffusion constant, alors la solution appropriée de l'équation de diffusion (1) s'écrit :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2 t(2n+1)^2}{l^2} \right) \quad (2)$$

où M_t est la quantité de vapeur absorbée au temps t, M_∞ la quantité totale de vapeur absorbée à l'équilibre, D le coefficient de diffusion et l l'épaisseur de l'échantillon.

Cette solution est valable si l'échantillon initialement ne contient pas de vapeur de substance diffusante et si la concentration de la vapeur sur sa surface atteinte à l'équilibre, ne change plus. La valeur de $\frac{t}{l^2}$ pour laquelle $\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{1}{2}$ est donnée par

$\left(\frac{t}{l^2}\right)_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{\pi^2 D} \ln\left\{ \frac{\pi^2}{16} - \frac{1}{9}\left(\frac{\pi^2}{16}\right)^9 \right\}$, d'où l'on peut déduire la valeur moyenne du coefficient de diffusion, $D = \frac{0{,}049}{\left(\frac{t}{l^2}\right)_{\frac{1}{2}}}$.

Notons qu'il est également possible de déduire un coefficient de diffusion moyen à partir de la pente à l'origine des courbes $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{\frac{t}{l^2}})$ puisque dans le cas de D constant et pour des temps courts, l'équation (2) peut être approximativement s'écrire : $\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{Dt}{l^2}\right)^{\frac{1}{2}}$.

Rappelons que, afin de précipiter la cellulose de la solution cellulose-NMMO-eau, on plonge cette solution dans un bain qui contient le non-solvant (de l'eau pure ou de l'eau chargée en NMMO). La NMMO migre alors de la solution vers le bain tandis que le non-solvant pénètre dans la solution.
Notons que, dans le cadre de notre projet qui vise l'adaptation du procédé NMMO de filage de fibres à la fabrication d'éponges, l'objet à coaguler a des dimensions importantes et est composée non seulement de la solution de cellulose dans la NMMO-eau mais renferme aussi l'agent porophore et les fibres de renfort (Cf. Chapitre I).
Afin d'adapter la méthode décrite ci-dessus à notre système, il nous faut calculer l'évolution dans le temps de la quantité de NMMO qui quitte l'échantillon et la quantité de non-solvant (eau ou mélange NMMO-eau) qui pénètre dans celui-ci.
Cette tâche n'est pas des plus aisées car, de toute évidence, il est impossible d'appliquer la même méthode pour quantifier les vitesses de diffusion du solvant et du non-solvant.

- *diffusion de la NMMO de la solution cellulose-NMMO-eau vers le bain de régénération*

Ainsi, nous avons choisi de suivre la diffusion de la NMMO de la solution de cellulose vers le bain de régénération en mesurant l'évolution dans le temps de l'indice de réfraction du mélange NMMO-eau se trouvant dans le bain (Figure V.9). Il est en effet possible de connaître avec précision la composition d'un mélange NMMO-eau à partir de la mesure de son indice de réfraction. Le graphe représenté sur la même figure transcrit l'évolution de l'indice de réfraction du mélange NMMO-eau en fonction de la concentration de la NMMO. Connaissant la composition et la masse de l'échantillon, nous avons pu calculer, après avoir mesuré l'évolution de l'indice de réfraction, la quantité du solvant perdu par la solution de cellulose dans le temps.
Les expériences ont été menées avec deux types d'échantillons plongés dans un récipient contenant une quantité définie d'un mélange NMMO-eau de composition donnée agité en permanence. Les essais prenaient fin lorsque l'indice de réfraction du bain ne changeait plus.

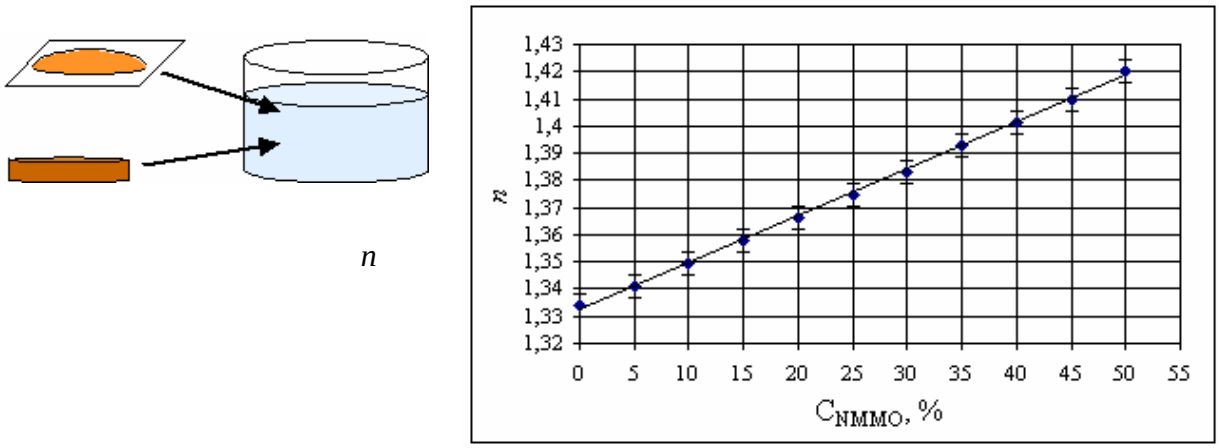


Figure V.9 Représentation schématique de l'expérience servant à mesurer le coefficient de diffusion du solvant vers le bain et la droite de graduation permettant l'évaluation de la concentration du mélange NMMO-eau à partir de la mesure de l'indice de réfraction.

Le premier type d'échantillons a été préparé en plaçant la solution de cellulose initialement solide dans une préforme installée sous la presse maintenue à la température légèrement supérieure à la température de fusion de la solution. Afin d'éviter le contact avec l'air ambiant, la préforme a été protégée avec du papier aluminium. Dès que la solution fondue eut remplie la préforme, cette dernière a été retirée et laissée à l'abri de l'air pendant un laps de temps nécessaire à la solidification de la solution. Cette technique nous a permis d'obtenir des pastilles solides de solution de cellulose-NMMO-eau d'un diamètre et d'une épaisseur définis.
Le second type d'échantillons a été préparé par une fusion rapide d'une petite quantité de la solution sur une lamelle de verre, à l'abri de l'air. Les échantillons étaient plongés dans le bain régénérant immédiatement après la préparation, avant que leur cristallisation ne débute.
Nous avons pu ainsi étudier deux cas, le premier où la solution de cellulose est solide et le deuxième où elle est liquide.

- *diffusion de non-solvant (eau pure ou eau chargée en NMMO) du bain de régénération vers la solution cellulose-NMMO-eau*

Afin d'évaluer la quantité du non-solvant pénétrant dans un échantillon constitué de la solution de cellulose lorsque celui-ci est plongé dans le bain, nous l'avons placé entre deux lamelles, injecté le liquide entre les lamelles à l'aide d'une seringue et suivi, au moyen d'un microscope optique, la propagation du front de régénération en fonction du temps (Figure V.10). Connaissant les dimensions de l'échantillon et la distance parcourue par le front de régénération en fonction du temps, nous pouvons déduire l'évolution de la quantité du liquide pénétrant dans celui-ci.

En effet, le rapport entre les quantités du non-solvant présentes dans l'échantillon à l'instant t et à la fin de processus de régénération peut s'écrire : $\frac{M_t}{M_\infty} \cong \frac{V_t}{V_\infty} = \frac{2Rd_t - d_t^{\,2}}{d_\infty^2}$

où R est le rayon de l'échantillon, d_t est la distance parcourue par le front de régénération à l'instant t et d_∞ est la distance à $t=\infty$.
Il est possible ainsi d'estimer le coefficient de diffusion D du non-solvant à partir de la pente à l'origine des courbes $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{\frac{t}{l^2}})$, comme expliqué plus haut. Dans ce cas l'épaisseur de l'échantillon prise en compte est égale au rayon de celui-ci car la régénération a lieu parallèlement à la pastille confinée entre les lamelles de verre.

Il faut noter que les échantillons des solutions fondues ne se prêtent pas à cette expérience. En effet, il est difficile de mesurer avec précision les dimensions de tels échantillons. De plus, il est extrêmement difficile de suivre la propagation du front de régénération. Ceci est dû au fait que les valeurs des indices de réfraction des solutions fondues et de liquides contenus dans les bains de régénération sont proches. Enfin, la cristallisation de la NMMO contenue dans la solution de cellulose pouvant survient rapidement à température ambiante, perturbe l'expérience. Nous avons donc décidé de travailler avec des solutions cristallines en forme de pastilles, préparées de la façon décrite dans le paragraphe précédent.

Figure V.10 Représentation schématique de l'expérience servant à mesurer le coefficient de diffusion du non-solvant vers l'échantillon.

V.2.2 Résultats et discussion

La vitesse de précipitation de la cellulose est déterminée, comme nous l'avons indiqué auparavant, par la vitesse de diffusion du solvant (NMMO) de la solution vers le bain et par la vitesse de diffusion du non-solvant (eau pure ou chargée en NMMO) contenu dans le bain vers la solution. Le rapport de ces vitesses définit, en plus, la morphologie des échantillons régénérés. Nous allons donc tenter de quantifier les cinétiques de diffusion du solvant et du non-solvant, de trouver des liens avec les morphologies observées et de déterminer les paramètres qui influencent le processus de régénération.

Tout au long de cette étude nous avons travaillé à la fois sur les solutions cristallines et fondues. Les expériences de régénération effectuées selon le schéma des Figure V.9 et Figure V.10 ont montré que la cinétique de régénération des échantillons cristallins est voisine de celle des échantillons fondus à l'erreur expérimentale près. C'est pourquoi, dans la partie concernant la cinétique de diffusion, nous avons choisi de présenter les résultats issus des expériences menées avec les échantillons cristallins car nous pensons que les données sont plus précises. Dans la partie qui traite des morphologies des solutions régénérées nous allons décrire les deux cas car des différences sont manifestes.

V.2.2.1 Cinétique de régénération et calcul des coefficients de diffusion

- **Diffusion du solvant (NMMO) de la solution de cellulose vers le bain de régénération**

Effet de l'origine de la pâte cellulosique

Les pastilles cristallines ont été fabriquées à partir des solutions à 3% de cellulose dans un mélange NMMO-eau avec 15% d'eau, préparées à partir de différents types de pâtes cellulosiques. L'épaisseur des pastilles était de 1mm et le diamètre de 20mm. Le bain régénérant initial contenait de l'eau déminéralisée à température ambiante.

La vitesse avec laquelle le bain d'eau se charge en NMMO provenant de la solution de cellulose est présentée sur la Figure V.11. Afin de s'affranchir de l'épaisseur de l'échantillon, l'axe des abscisses affiche le temps divisé par le carré de l'épaisseur. L'axe des ordonnées affiche le rapport $\Delta m_{NMMObain}$ / m_{NMMO}. $\Delta m_{NMMObain}$ transcrit la différence entre la quantité de solvant (NMMO) présente dans l'eau avant la régénération (zéro si le bain est de l'eau pure) et la quantité du solvant à l'instant t ; m_{NMMO} est la quantité de NMMO initialement présente dans la pastille et, en même temps, la quantité maximale de NMMO que la pastille est capable de céder. Par la suite nous allons désigner le rapport $\Delta m_{NMMObain}$ / m_{NMMO} par M_t/M_∞. L'épaisseur de l'échantillon prise en compte pour le calcul est dans ce cas égale à la moitié de l'épaisseur réelle de celui-ci car la régénération à lieu de deux côtés de la pastille.

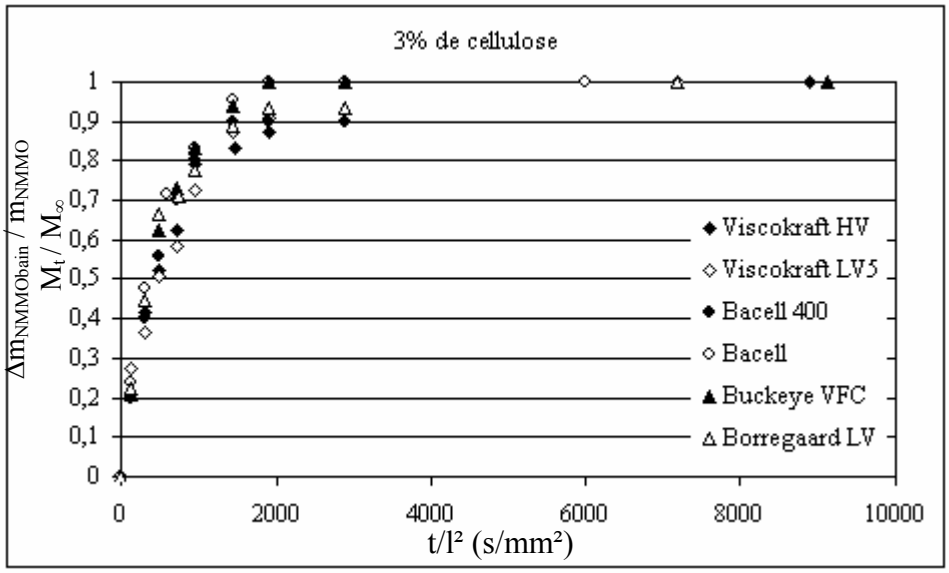


Figure V.11 Cinétique du gain de la NMMO par le bain d'eau lors de la régénération de pastilles de solutions de cellulose cristallines.

Nous pouvons déduire les valeurs du coefficient de diffusion de NMMO de la solution de cellulose vers le bain d'eau des courbes ci-dessus. Pour cela, nous utiliserons la pente à l'origine des courbes de la Figure V.11 et appliquerons la formule donnée dans le paragraphe V.2.1.2. Les valeurs du coefficient de diffusion sont rassemblées dans le Tableau V.1. On constate que l'origine de la cellulose utilisée dans la préparation des solutions n'a pas d'influence significative sur la vitesse de diffusion du solvant.

Viscokraft HV	Viscokraft LV5	Bacell 400	Bacell	Buckeye VFC	Borregaard LV
	coefficient de diffusion D en mm²/s				
1,1 10^{-4}	1,0 10^{-4}	1,2 10^{-4}	1,5 10^{-4}	1,3 10^{-4}	1,4 10^{-4}

Tableau V.1 Valeurs des coefficients de diffusion de la NMMO des solutions à 3% de cellulose vers le bain d'eau en fonction du type de cellulose utilisée.

Si l'on modélise la cinétique de diffusion du solvant par la loi de Fick, après avoir attribué au coefficient de diffusion *D* une valeur moyenne calculée à partir des données du Tableau V.1, on arrive à la conclusion que ce modèle s'accorde assez bien avec l'expérience (Figure V.12). Rappelons que le coefficient D a été calculé à partir de la pente à l'origine des courbes.

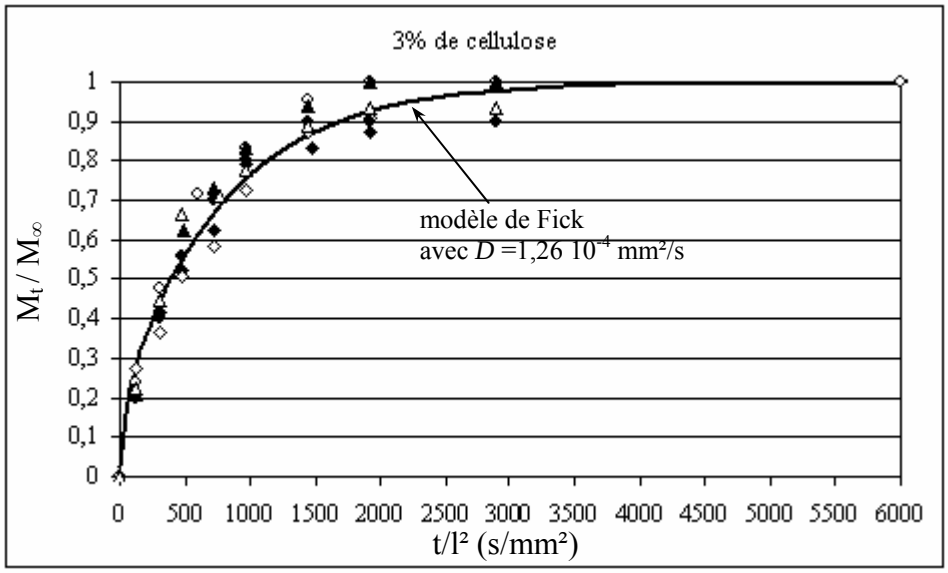


Figure V.12 Comparaison des courbes expérimentales avec la courbe théorique issue du modèle de Fick avec D constant.

Effet de la concentration de cellulose dans les solutions

Des pastilles cristallines ont été fabriquées à partir des solutions à 6%, 8% et 10% de cellulose préparées à partir de la même de pâte cellulosique (Viscokraft LV3,8). L'épaisseur des pastilles était de 1mm et le diamètre de 20mm. Le bain régénérant initial contenait de l'eau déminéralisée à température ambiante. Les courbes représentées sur la Figure V.13 illustrent l'évolution du taux du solvant perdu par les solutions à concentration de cellulose variable lors de la régénération dans un bain d'eau déminéralisée à température ambiante. Les coefficients de diffusion de la NMMO des solutions de cellulose de concentration variable ont été calculées à partir des pentes à l'origine des courbes présentées sur la Figure V.13. Les valeurs de ces coefficients de diffusion sont : 1,1 10^{-4}mm²/s pour la solution de 6% de cellulose, 9,8 10^{-5}mm²/s pour la solution de 8% de cellulose et de 8,1 10^{-5}mm²/s pour la solution de 10%. On s'aperçoit que le coefficient de diffusion de la NMMO décroît lorsque la concentration de cellulose dans la solution augmente. Afin d'avoir une idée de l'évolution du coefficient de diffusion dans une gamme plus large de concentrations de cellulose, nous avons inclus la valeur moyenne du coefficient de diffusion obtenue dans le paragraphe précédent dans le cas des solutions à 3% de cellulose. De plus, nous avons effectué un calcul identique pour les solutions contenant 12% de cellulose préparées avec les mêmes pâtes que celles à 3%. Ces données nous ont permis de tracer une courbe qui illustre cette tendance (Figure V.14).

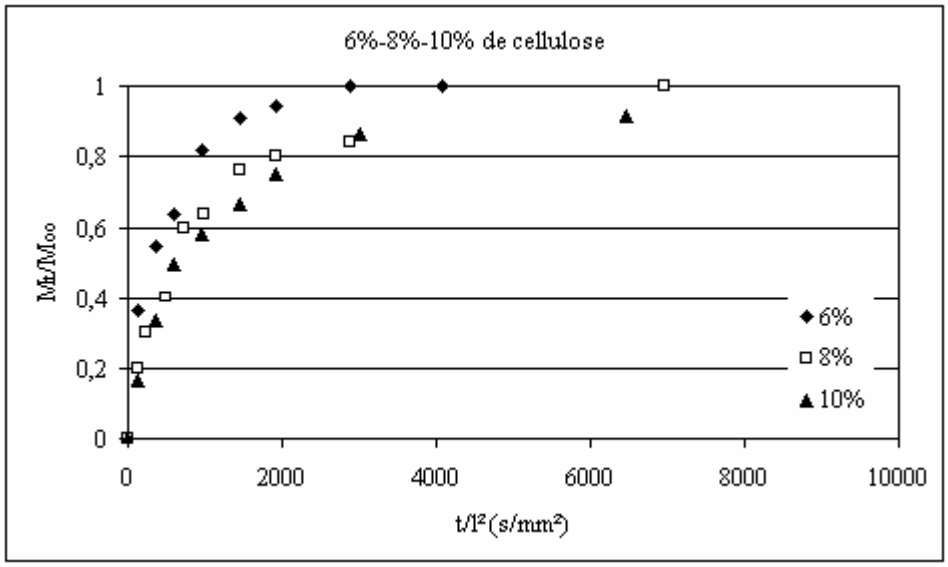


Figure V.13 Cinétique du gain du solvant (NMMO) par le bain d'eau lors de régénération de solutions de 6, 8 et 10% de cellulose.

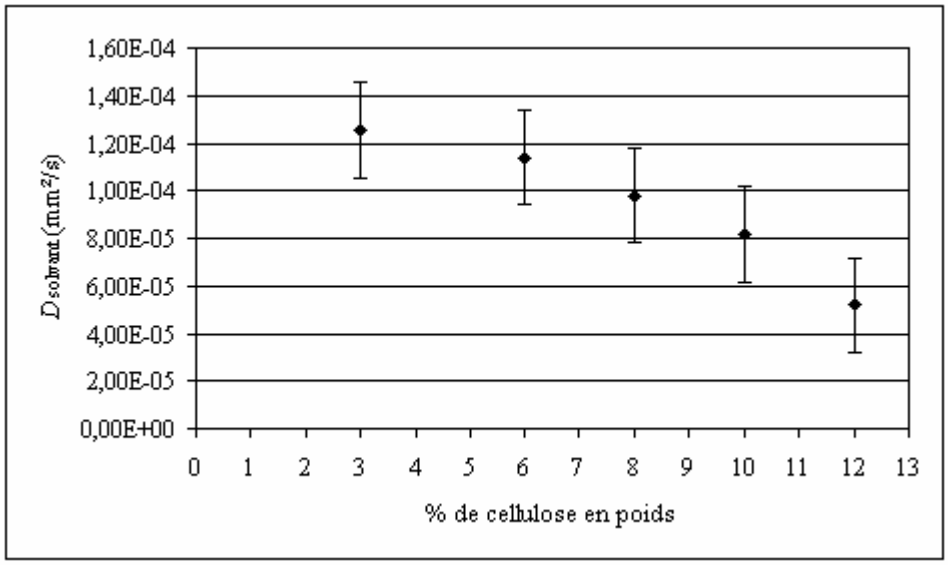


Figure V.14 Evolution du coefficient de diffusion du solvant (NMMO) avec la concentration de cellulose dans la solution.

Effet des dimensions des échantillons

Nous avons étudié la cinétique de la diffusion du solvant des pastilles cristallines des dimensions variables, préparées à partir des solutions à 3% et à 12% des celluloses de différents types. Nous avons travaillé avec les pastilles de 1 et de 3mm d'épaisseur ayant les diamètres de 20 et de 28mm. Nous avons constaté que les échantillons dont la concentration en cellulose et l'épaisseur sont identiques mais dont le diamètre est différent, présentent la même cinétique de diffusion de solvant. Ce n'est pas le cas lorsque la concentration de

cellulose et le diamètre sont identiques mais pas l'épaisseur. La diffusion est légèrement plus rapide si l'épaisseur de l'échantillon est plus grande (Figure V.15).

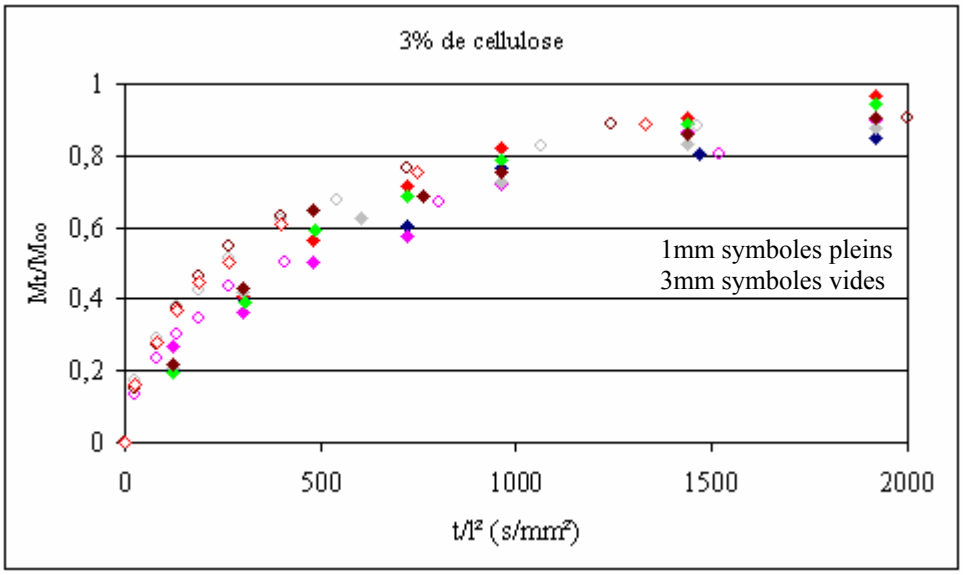


Figure V.15 Comparaison de la cinétique du gain de solvant par le bain d'eau lors de régénération des échantillons de 3% de cellulose de 1mm et de 3mm d'épaisseur.

En effet, les coefficients de diffusion de solvant des échantillons de 3% et de 12% de cellulose et de 3mm d'épaisseur sont environ 1,8 fois plus grands que ceux des échantillons de 1mm d'épaisseur. Nous avons pensé que l'origine de cette différence réside dans la différence de surface qui se trouve au contact de l'eau. Mais le calcul ci-dessous montre que le rapport de surfaces entre les pastilles fines et épaisses est trop petit pour expliquer cette différence. Le rapport entre les surfaces des pastilles de la même épaisseur mais des diamètres différents est plus grand mais, comme nous l'avons mentionné plus haut, les coefficients de diffusion sont identiques.

Surface(d=20mm, l=3mm)/surface (d=20mm, l=1mm)=1,18
Surface (d=28mm, l=3mm)/surface (d=28mm, l=1mm)=1,13
Surface (d=28mm, l=1mm)/surface (d=20mm, l=1mm)=1,9
Surface (d=28mm, l=3mm)/surface (d=20mm, l=3mm)=1,83

Nous pouvons donc penser que l'origine de ce comportement réside dans la différence de structure des échantillons fins et épais. Les échantillons plus épais présentent probablement une surface de contact globale plus importante que celle des échantillons fins. Ceci peut provenir de la façon dont se développent les structures cristallines du solvant dans les échantillons de différentes épaisseurs. Nous avons vu (Cf. Chapitre IV) que lors du refroidissement le solvant cristallise souvent sous forme de fines lamelles. Nous pouvons penser que pour les échantillons plus épais la structure plus complexe (présence de sphérolites) est crée à cause d'un gradient de température qui s'établi entre la surface et le milieu de l'échantillon.

Effet de la nature du bain

Nous avons analysé l'effet de l'ajout de la NMMO dans le bain sur la vitesse de diffusion du solvant contenu dans la solution. Nous allons présenter nos résultats sur l'exemple des échantillons cristallins de 3% de cellulose Buckeye VFC (Figure V.16) puisque l'aspect des autres courbes est similaire.

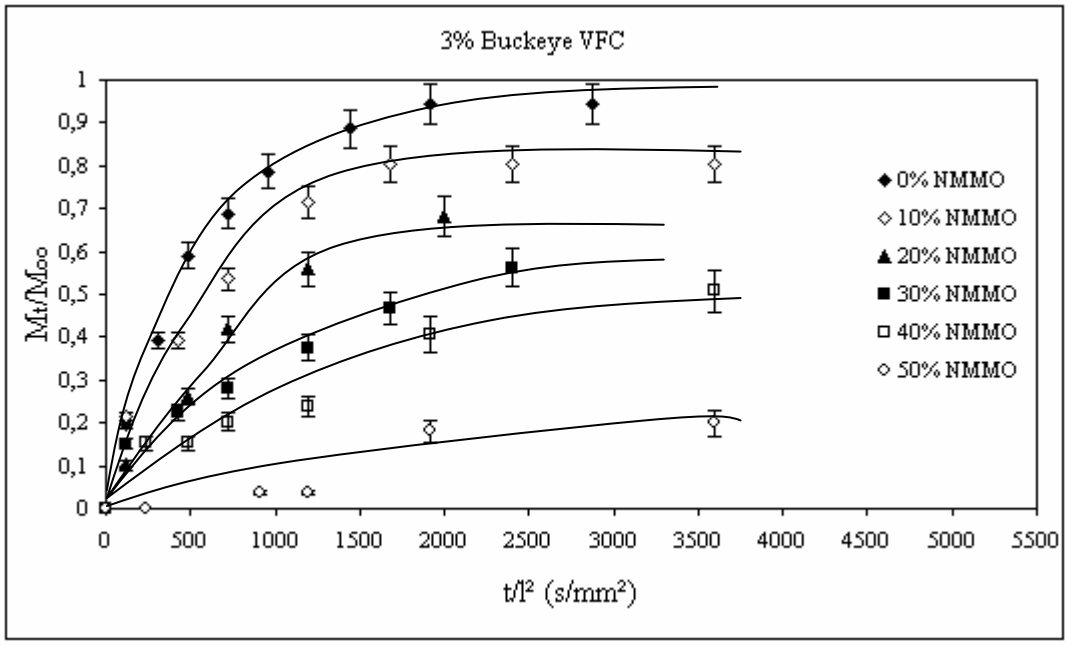


Figure V.16 Cinétique du gain du solvant (NMMO) par le bain lors de régénération dans les mélanges NMMO-eau.

La cinétique de diffusion de la NMMO contenu dans la solution est d'autant plus lente que la concentration de la NMMO dans le bain augmente. En même temps, la quantité maximale de la NMMO qui migre de la solution de cellulose vers le bain de régénération diminue quand la concentration de la NMMO dans le bain augmente (Figure V.17).

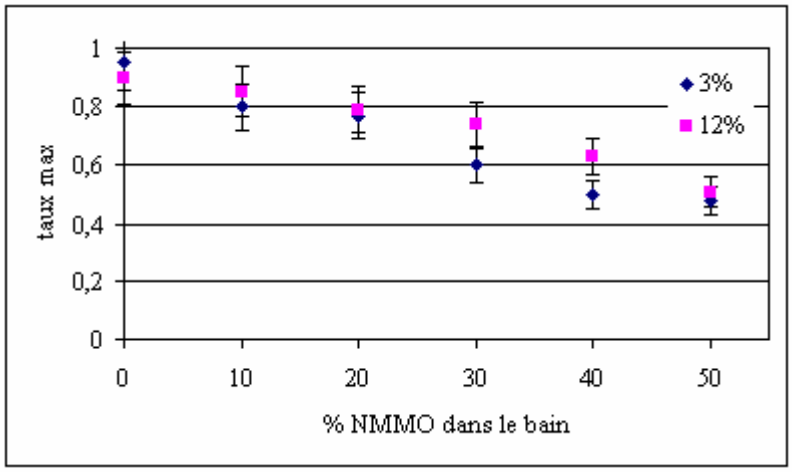


Figure V.17 Evolution du taux maximal de solvant perdu lors de régénération en fonction de la concentration de la NMMO dans le bain.

Le Tableau V.2 rassemble les valeurs des coefficients de diffusion du solvant des solutions de 3% et de 12% de cellulose régénérées dans les bains de concentration de la NMMO variant entre 0% et 50%. La Figure V.18 illustre d'une façon plus manifeste l'évolution de ces valeurs en fonction des paramètres des solutions et des bains.

	Viscokraft HV	Viscokraft LV5	Bacell 400	Bacell	Buckeye VFC	Borregaard LV
		coefficient	*de diffusion*	*du solvant*	*D en mm²/s*	
bain			3% cellulose			
eau	$1,1\ 10^{-4}$	$1,0\ 10^{-4}$	$1,2\ 10^{-4}$	$1,5\ 10^{-4}$	$1,3\ 10^{-4}$	$1,4\ 10^{-4}$
10% NMMO	$6,0\ 10^{-5}$	$4,7\ 10^{-5}$	$5,7\ 10^{-5}$	$7,5\ 10^{-5}$	$8,2\ 10^{-5}$	$4,9\ 10^{-5}$
20% NMMO	$5,1\ 10^{-5}$	$3,5\ 10^{-5}$	$8,1\ 10^{-5}$	$8,1\ 10^{-5}$	$4,9\ 10^{-5}$	$1,9\ 10^{-5}$
30% NMMO	$1,6\ 10^{-5}$	$1,8\ 10^{-5}$	$2,5\ 10^{-5}$	$2,5\ 10^{-5}$	$2,8\ 10^{-5}$	$1,2\ 10^{-5}$
40% NMMO	$8,5\ 10^{-6}$	$8,2\ 10^{-6}$	$1,4\ 10^{-5}$	$1,3\ 10^{-5}$	$1,4\ 10^{-5}$	$9,8\ 10^{-6}$
50% NMMO	$6,6\ 10^{-6}$	$2,0\ 10^{-6}$	$8,1\ 10^{-6}$	$5,1\ 10^{-6}$	$7,3\ 10^{-6}$	$2,6\ 10^{-6}$
			12% cellulose			
eau	$5,5\ 10^{-5}$	$4,4\ 10^{-5}$	$4,4\ 10^{-5}$	$4,8\ 10^{-5}$	$4,8\ 10^{-5}$	$5,8\ 10^{-5}$
10% NMMO	$2,5\ 10^{-5}$	$3,3\ 10^{-5}$	$2,5\ 10^{-5}$	$2,7\ 10^{-5}$	$3,1\ 10^{-5}$	$3,4\ 10^{-5}$
20% NMMO	$1,6\ 10^{-5}$	$3,1\ 10^{-5}$	$1,8\ 10^{-5}$	$1,9\ 10^{-5}$	$2,2\ 10^{-5}$	$1,5\ 10^{-5}$
30% NMMO	$1,1\ 10^{-5}$	$1,9\ 10^{-5}$	$1,8\ 10^{-5}$	$1,4\ 10^{-5}$	$2,1\ 10^{-5}$	$1,2\ 10^{-5}$
40% NMMO	$7,8\ 10^{-6}$	$8,1\ 10^{-6}$	$9,2\ 10^{-6}$	$8,5\ 10^{-6}$	$1,2\ 10^{-5}$	$1,1\ 10^{-5}$
50% NMMO	$5,1\ 10^{-6}$	$3,5\ 10^{-6}$	$6,1\ 10^{-6}$	$3,4\ 10^{-6}$	$8,8\ 10^{-6}$	$3,6\ 10^{-6}$

Tableau V.2 Valeurs des coefficients de diffusion du solvant (NMMO) des solutions de 3% et de 12% de cellulose vers les bains de nature variable.

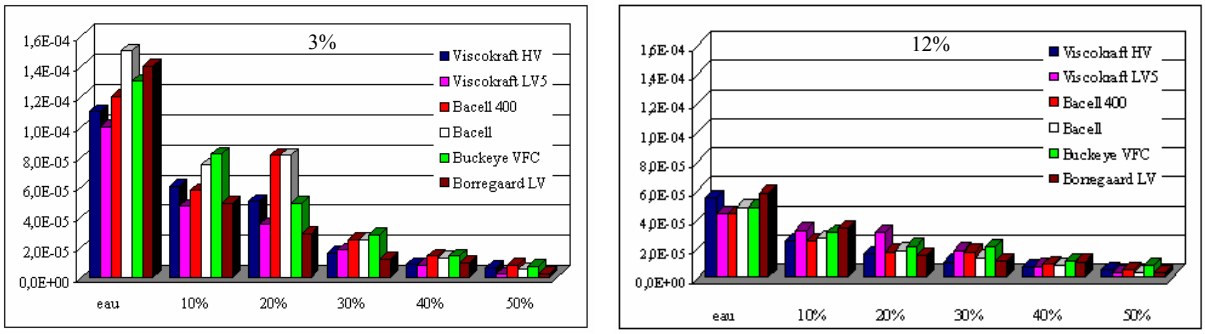


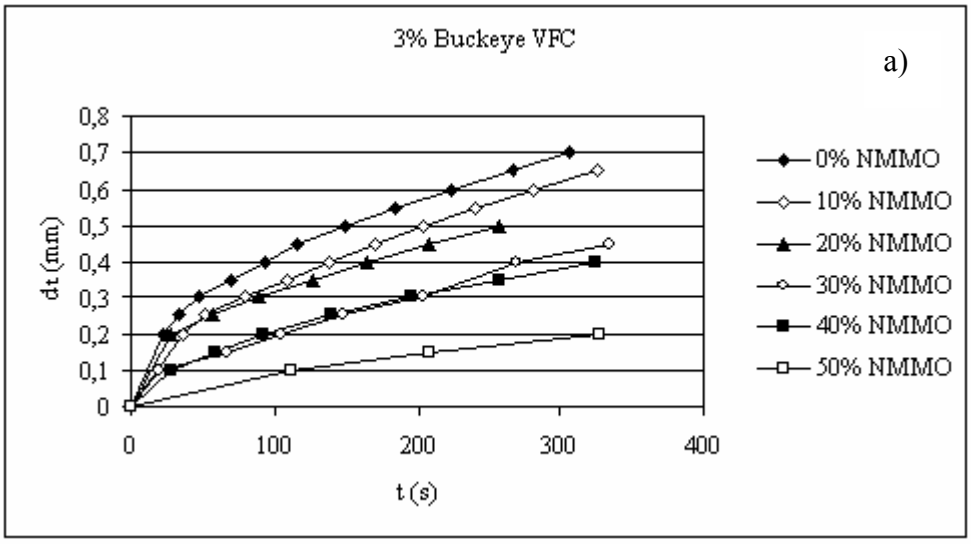
Figure V.18 Représentation graphique des données du Tableau V.2.

Nous avons essayé d'approcher les courbes expérimentales (Figure V.16) par le modèle de Fick utilisant les valeurs des coefficients de diffusion D calculées (Tableau V.2). La diffusion de la NMMO des solutions cellulose-NMMO-eau vers le bain régénérant contenant des mélanges NMMO-eau peut être qualifiée de Fickienne. Les coefficients de diffusion calculés permettent de tracer des courbes théoriques qui sont en accord avec les résultats expérimentaux. Une très bonne corrélation est obtenue dans toute la gamme des temps lorsque la régénération a lieu dans l'eau. Pour des bains contenant les mélanges NMMO-eau de concentration en NMMO variable, la corrélation est très bonne pour des temps allant jusqu'à 500s. Dans des conditions industrielles la régénération est effectuée dans des bains sans cesse renouvelés dont la concentration en NMMO dépasse rarement les 20%. Compte tenu de ces

considérations, l'hypothèse du coefficient de diffusion constant s'avère tout à fait satisfaisante.

- **Diffusion du non-solvant (eau pure ou eau chargée en NMMO) du bain vers la solution de cellulose**

Comme auparavant, nous considérons dans cette partie du travail que, dans le cas le plus général, le bain non-solvant est de l'eau pure. Dans les cas particuliers développés plus loin, nous étudierons la propagation des mélanges NMMO-eau avec la teneur en NMMO variable entre 10% et 50%.
Nous avons étudié l'influence des paramètres des solutions (origine de la pâte cellulosique et concentration) ainsi que ceux du bain régénérant sur la cinétique de diffusion du non-solvant vers les solutions. Nos travaux permettent de conclure que l'origine de la pâte cellulosique n'influence pas de façon significative la diffusion de l'eau ou d'un mélange NMMO-eau vers la solution de cellulose. Les graphiques relatifs à l'étude de la solution à 3% de cellulose Buckeye VFC sont présentés sur la Figure V.19. Les courbes de la Figure V.19a résultent des observations de la propagation du front de régénération pour des bains qui sont des mélanges NMMO-eau avec une teneur en NMMO variable. Les courbes de la Figure V.19b reflètent l'évolution de la quantité du non-solvant qui pénètre dans la solution. Les coefficients de diffusion sont déduits de la pente à l'origine de ces droites.



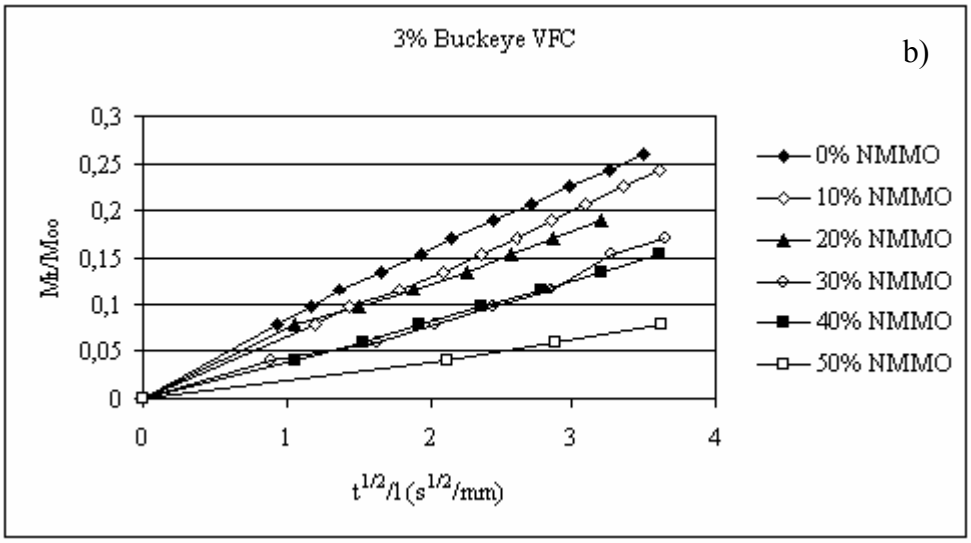


Figure V.19 a) courbes de propagation du front de régénération et b) courbes de l'évolution du taux de non-solvant (eau ou mélange NMMO-eau) pénétrant dans la solution.

On constate que la propagation du non-solvant constitué d'un mélange NMMO-eau dans la solution de cellulose est d'autant plus lente que le non-solvant est concentré en NMMO. Nous avons constaté le même comportement après avoir étudié la diffusion du non-solvant vers les solutions de cellulose de concentration variable.

Le Tableau V.3 rassemble les valeurs des coefficients de diffusion du non-solvant pénétrant dans les échantillons de 3% et de 12% de cellulose préparés avec les pâtes d'origine différente.

	Viscokraft HV	Viscokraft LV5	Bacell 400	Bacell	Buckeye VFC	Borregaard LV
		coefficient	*de diffusion*	*du non-*	*solvant*	*D en mm²/s*
non-solvant			3% cellulose			
eau	$7{,}0\ 10^{-4}$	$8{,}2\ 10^{-4}$	$7{,}1\ 10^{-4}$	$6{,}8\ 10^{-4}$	$1{,}1\ 10^{-3}$	$8{,}1\ 10^{-4}$
10% NMMO	$5{,}4\ 10^{-4}$	$5{,}2\ 10^{-4}$	$5{,}8\ 10^{-4}$	$7{,}0\ 10^{-4}$	$8{,}3\ 10^{-4}$	$2{,}9\ 10^{-4}$
20% NMMO	$5{,}4\ 10^{-4}$	$4{,}8\ 10^{-4}$	$3{,}8\ 10^{-4}$	$5{,}4\ 10^{-4}$	$6{,}0\ 10^{-4}$	$3{,}7\ 10^{-4}$
30% NMMO	$3{,}0\ 10^{-4}$	$3{,}7\ 10^{-4}$	$2{,}8\ 10^{-4}$	$2{,}6\ 10^{-4}$	$1{,}2\ 10^{-4}$	$2{,}7\ 10^{-4}$
40% NMMO	$1{,}6\ 10^{-4}$	$1{,}8\ 10^{-4}$	$1{,}6\ 10^{-4}$	$1{,}3\ 10^{-4}$	$9{,}9\ 10^{-5}$	$2{,}2\ 10^{-4}$
50% NMMO	$8{,}0\ 10^{-5}$	$8{,}0\ 10^{-4}$	$5{,}3\ 10^{-5}$	$9{,}0\ 10^{-5}$	$2{,}5\ 10^{-5}$	$1{,}3\ 10^{-4}$
			12% cellulose			
eau	$7{,}3\ 10^{-4}$	$1{,}0\ 10^{-3}$	$8{,}6\ 10^{-4}$	$4{,}8\ 10^{-5}$	$6{,}3\ 10^{-4}$	$1{,}2\ 10^{-3}$
10% NMMO	$8{,}0\ 10^{-4}$	$6{,}2\ 10^{-4}$	$5{,}5\ 10^{-4}$	$2{,}7\ 10^{-5}$	$3{,}6\ 10^{-4}$	$6{,}2\ 10^{-4}$
20% NMMO	$4{,}5\ 10^{-4}$	$6{,}2\ 10^{-4}$	$4{,}9\ 10^{-4}$	$1{,}9\ 10^{-5}$	$4{,}9\ 10^{-4}$	$8{,}0\ 10^{-4}$
30% NMMO	$6{,}8\ 10^{-4}$	$2{,}7\ 10^{-4}$	$3{,}5\ 10^{-4}$	$1{,}4\ 10^{-5}$	$3{,}0\ 10^{-4}$	$5{,}8\ 10^{-4}$
40% NMMO	$2{,}0\ 10^{-4}$	$2{,}6\ 10^{-4}$	$2{,}4\ 10^{-4}$	$8{,}5\ 10^{-6}$	$1{,}5\ 10^{-4}$	$3{,}6\ 10^{-4}$
50% NMMO	$2{,}5\ 10^{-4}$	$1{,}3\ 10^{-4}$	$1{,}8\ 10^{-4}$	$3{,}4\ 10^{-6}$	$8{,}7\ 10^{-4}$	$3{,}5\ 10^{-4}$

Tableau V.3 Valeurs des coefficients de diffusion du non-solvant (NMMO-eau) dans les solutions de 3% et de 12% de cellulose.

Les graphiques de la Figure V.20 illustrent l'influence de la nature du non-solvant et de concentration de cellulose d'une façon plus manifeste.

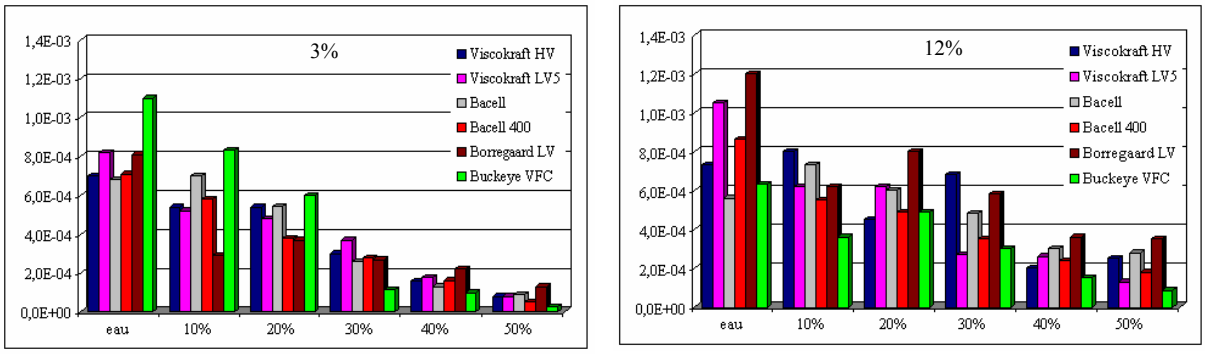


Figure V.20 Représentation graphique des données du Tableau V.3.

Afin de se rendre compte de l'effet que la concentration de cellulose dans les solutions a sur la cinétique de diffusion du non-solvant, nous avons étudié également les solutions de 6%, 8% et 10% ce cellulose. La Figure V.21 illustre l'évolution des valeurs des coefficient de diffusion en fonction de la concentration de cellulose et de la concentration de la NMMO dans le bain. On constate que la concentration de cellulose, contrairement à ce que nous avons observé dans le cas de la diffusion du solvant, n'influence pas de manière significative la diffusion du non-solvant.

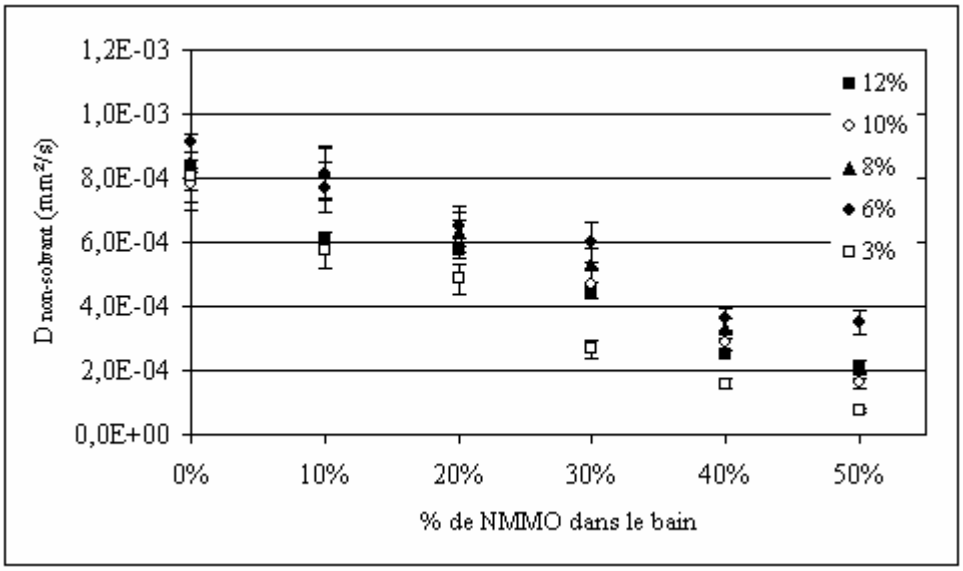


Figure V.21 Evolution de coefficients de diffusion du non-solvant en fonction de la nature du bain et de concentration de cellulose dans les solutions.

Nous avons montré que divers paramètres affectent la cinétique de diffusion du solvant de la solution vers le bain et la cinétique de diffusion du non-solvant vers la solution. Il s'avère que les valeurs des coefficient de diffusion du non-solvant sont plus importantes que celles des coefficients de diffusion du solvant. Ceci signifie que le non-solvant pénètre dans la solution plus rapidement que le solvant ne la quitte. La diffusion du solvant ainsi que celle du non-

solvant sont toutes deux ralenties lorsque la concentration de la NMMO dans le bain augmente. L'augmentation de la concentration de cellulose dans les solutions ralentit la diffusion du solvant mais n'affecte pas la diffusion du non-solvant.

V.2.2.2 Conclusion sur la cinétique de régénération

En utilisant deux méthodes différentes, les coefficients de diffusion de solvant (NMMO) de la solution de cellulose vers le bain de régénération et celui de non-solvant (de l'eau pure dans le cas général ou alors de l'eau chargée en NMMO dans des cas particuliers) vers la solution de cellulose ont été mesurés en fonction de plusieurs paramètres importants.
La nature de la cellulose ne joue aucun rôle pour ces deux coefficients. Rappelons que la nature de la cellulose joue un rôle très important sur la cristallisation des solutions.
Quant à la diffusion de la NMMO contenue dans la solution de cellulose vers le bain, l'état solide ou liquide de la solution ne joue aucun rôle sur la valeur du coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^{-5}mm²/s. Plus la solution est concentrée en cellulose, plus le coefficient de diffusion est faible. Plus la concentration initiale de NMMO dans le bain est élevée, plus le coefficient de diffusion est faible.
En ce qui concerne la diffusion du mélange NMMO-eau qui constitue le bain de régénération vers la solution de cellulose, le coefficient de diffusion est de l'ordre de $10^{-4} \div 10^{-3}$mm²/s. C'est environ un ordre de grandeur plus grand que celui de la diffusion de la NMMO vers le bain. Une mesure de ce coefficient de diffusion par RMN [Laity *et al*., 2002] donne des valeurs entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $1{,}5 \cdot 10^{-3}$mm²/s. Ces chiffres sont en accord avec nos résultats. Ce coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration de cellulose. Il diminue quand la teneur initiale en NMMO du bain augmente.
Le fait le plus important est la grande différence de valeurs entre les deux coefficients de diffusion. Le liquide constituant le bain de régénération (de l'eau pure ou chargée en NMMO) pénètre dans la solution de cellulose beaucoup plus rapidement que la NMMO n'en sort, ce qui doit induire un gonflement de la solution. L'influence de la concentration semble être un autre point intéressant. Comment comprendre que la quantité de cellulose soit un facteur important pour le départ de la NMMO et non pour l'arrivée d'eau (ou du mélange NMMO-eau) ? Nous pouvons imaginer que la NMMO étant liée à la cellulose, son départ implique un trajet par des zones où il y a de la cellulose, et que ceci soit d'autant plus difficile qu'il y a des chaînes présentes. Par contre, comme nous le verrons, il est possible que l'eau pénètre par des chemins préférentiels dans la solution, et donc qu'elle ne rencontre pas les chaînes de cellulose.

Références

[Bang *et al*., 1999]	Bang YH, Lee S, Park JB, Cho HH *Journal of Applied Polymer Science* 73 (1999) 2681
[Barton *et al*., 1997]	Barton BF, Reeve JL, McHugh AJ *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* 35 (1997) 569
[Broens *et al*., 1980]	Broens L, Altena FW, Smolders CA, Koenhen DM *Desalination* 32 (1980) 33
[Cohen *et al*., 1979]	Cohen C, Tanny GB, Prager S *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* 17 (1979) 477
[Coulsey *et al*., 1996]	Coulsey HA, Smith SB *Lenzinger Berichte* 75 (1996) 51
[Crank, 1975]	Crank J The mathematics of diffusion Second Edition Clarendon press Oxford (1975)
[Dubé *et al*., 1983]	Dubé M, Blackwell RH Proceedings of the International Dissolving and Specialty Pulps Conference. Boston, USA : Tappi Press (1983) 111
[Fink *et al*., 2001]	Fink H-P, Wiegel P, Purz HJ, Ganster J *Progress in Polymer Science* 26 (2001) 1473
[Franks *et al*., 1980]	Franks NE, Varga JK US Patent 4 196 282 (1980)
[Frommer et al., 1972]	Frommer MA, Lancet D Reverse osmosic membrane research, H.K. Lonsdale and H.E. Podall, Eds., Plenum Press, New-York (1972)
[Jianchin *et al*., 1999]	Jianchin Z, Meiwu S, Hua Z, Kan L *Chemical Fibers International* 49 (1999) 494
[Kessler *et al*., 1988]	Kessler DA, Koplik J, Levine H *Advances in Physics* 37 (1988) 255
[Kim *et al*., 2002]	Kim DB, Lee YM, Lee WS, Jo SM, Kim BC *European Polymer Journal* 38 (2002) 109
[Kesting, 1971]	Kesting RE Synthetic Polymeric Membranes, McGraw-Hill, New-York (1971)

[Koenhen *et al*., 1977]	Koenhen DM, Mulder MHV, Smolders CA *Journal of Applied Polymer Science* 21 (1977) 199
[Laity *et al*., 2002]	Laity PR, Glover PM, Hay JN *Polymer* 43 (2002) 5827
[Lenz *et al*., 1994]	Lenz J, Schurz J, Eichinger D *Lenzinger Berichte* 74 (1994)19
[Liu *et al*., 2001]	Liu R, Shao H, Hu X *Macromolecular Materials and Engineering* 286 (2001)179
[Loubinoux *et al*., 1987]	Loubinoux D, Chaunis S *Textile Research Journal* 57 (1987) 61
[McCorsley *et al*., 1981]	McCorsley CC US Patent 4 246 221 (1981)
[Mortimer *et al*., 1996a]	Mortimer SA, Péguy AA *Cellulose Chemistry and Technology* 30 (1996) 117
[Mortimer *et al*., 1996b]	Mortimer SA, Péguy AA *Cellulose Chemistry and Technology* 30 (1996) 251
[Mortimer *et al*., 1996c]	Mortimer SA, Péguy AA *Journal of Applied Polymer Science* 60 (1996) 305
[Mortimer *et al*., 1996d]	Mortimer SA, Péguy AA *Journal of Applied Polymer Science* 60 (1996) 1747
[Nunes *et al*., 1996]	Nunes SP, Inoue T *Journal of Membrane Science* 111 (1996) 93
[Pelcé, 2000]	Pelcé P Théorie des formes de croissance EDP Sciences / CNRS Editions (2000)
[Quenin, 1985]	Quenin I Thèse à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1985) Précipitation de la cellulose à partir des solutions dans les oxydes d'amines tertiaires : application au filage
[Reuvers *et al*., 1987]	Reuvers Aj, van den Berg JWA, Smolders CA *Journal of Membrane Science* 34 (1987) 45
[Romanov *et al*., 1989a]	Romanov VV, Lunina OB, Gashinskaya NA, Kulichikhin VG *Khimicheskie Volokna* n°2 (1989) 24

[Romanov *et al*., 1989b]	Romanov VV, Lunina OB, Mil'kova LP, Brusentsova VG, Kulichikhin VG *Khimicheskie Volokna* n°4 (1989) 33
[Saffman *et al*., 1958]	Saffman PG, Taylor GI *Proceedings of Royal Society of London* A 245 (1958) 312
[Schurz *et al*., 1994]	Schurz J, Lenz J *Macromolecular Symposia* 83 (1994) 273
[Schurz *et al*., 1995]	Schurz J, Lenz J, Wrentschur E *Die Angewandte Makromoleculare Chemie* 229 (1995) 175
[Shen *et al*., 1982]	Shen TC, Cabasso I Macromolecular solutions, solvent-property relationship in polymers, R.B. Seymour and G.A. Stahl, Eds., Pergamon Press, New-York (1982)
[Strathmann *et al*., 1975]	Strathmann H, Kock K, Amar P, Baker RW *Desalination* 16 (1975) 179
[Tsay *et al*., 1990]	Tsay CS, McHugh AJ *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* 28 (1990) 1327
[Tsay *et al*., 1992]	Tsay CS, McHugh AJ *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* 30 (1992) 309
[Vickers *et al*., 2001]	Vickers ME, Briggs NP, Ibbett RN, Payene JJ, Smith SB *Polymer* 42 (2001) 8241
[Wijmans *et al*., 1985]	Wijmans JG, Kant J, Mulder MHV, Smolders CA *Polymer* 26 (1985) 1539
[Yilmaz *et al*., 1986]	Yilmaz L, McHugh AJ *Journal of Applied Polymer Science* 31 (1986) 997

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était d'apporter des éléments nécessaires à l'adaptation de la méthode de production des fibres et des films par le procédé NMMO à la fabrication des objets tridimensionnels tels que l'éponge.

L'aspect scientifique de ce travail concernait, en premier lieu, l'étude du solvant. La présence de la NMMO joue un rôle à tous les stades du procédé. Nous avons vu que durant la mise en forme de la cellulose par le procédé NMMO la teneur en eau des mélanges varie ; de très faible lors de la dissolution, elle passe à très importante lors de la régénération. Les diagrammes de phases du système NMMO-eau publiés précédemment faisaient référence uniquement à la région dans laquelle les complexes NMMO-eau pouvaient dissoudre la cellulose. La construction du diagramme de phases NMMO-eau dans toute la gamme des concentrations nous a semblé alors indispensable. Nous avons pu montrer que le composé cristallin stable après le monohydrate (13,3% d'eau en poids) est le dihydrate (23,5% d'eau en poids). Nous avons mis en évidence l'existence d'un nouvel hydrate cristallin composé de huit molécules d'eau pour une molécule de NMMO (55,2% d'eau en poids). Nous nous sommes aperçus que la zone entre le dihydrate et le octohydrate présente une très grande difficulté à la cristallisation.

L'étude du gonflement des celluloses de différentes origines dans les mélanges NMMO-eau dans une large gamme de teneur en eau était le second aspect important. Le gonflement peut survenir aux différents stades de production des objets cellulosiques. Il peut précéder la dissolution des fibres de la cellulose native lors de la préparation des solutions de la cellulose dans la N-méthylmorpholine-N-oxyde ou avoir lieu dans les fibres de cellulose régénérée utilisées comme fibres de renfort. Le gonflement peut également survenir lors de la régénération. Nous avons montré que le gonflement intervient pour toutes les concentrations jusqu'à l'eau pure, qu'il affecte les zones amorphes uniquement, que la cellulose II y est beaucoup plus sensible que la cellulose I et qu'une structuration de la phase amorphe de nature non identifiée a lieu pour des concentration en NMMO supérieure à 10-20%.

Le troisième aspect de ce travail concernait l'étude de la cristallisation des solutions cellulose-NMMO-eau et de l'état de la cellulose dans ces solutions. La cristallisation de ces solutions peut survenir dans certaines conditions de température, de concentration de cellulose et de teneur en eau des solutions. Elle peut être une méthode de texturation des produits cellulosiques finis car la cellulose garde la même texture après l'élimination du solvant de la solution que celle qu'elle avait auparavant dans la solution cristallisée. Ainsi, l'étude de la cinétique de cristallisation et des morphologies des solutions cristallisées en fonction de multiples paramètres tels que l'origine de la cellulose et le type du procédé utilisé pour la préparation de la pâte, la concentration et le degré de polymérisation de cellulose dans la solution, la teneur en eau de la solution et la température s'est avérée indispensable. Nous avons montré que c'est le solvant qui cristallise dans les solutions cellulose-NMMO-eau et que la cellulose s'y trouve à l'état amorphe. Nous avons trouvé qu'à température et concentration de cellulose données, la vitesse de cristallisation n'est pas fonction de la viscosité de la solution mais dépend surtout des propriétés du solvant – sa quantité et sa teneur en eau et de l'état de dispersion de la cellulose. Nous avons émis l'hypothèse que la vitesse de cristallisation est un bon indicateur de la qualité de la solution. Plus celle-ci est bonne, c'est à dire mieux le polymère est dispersée et moins il forme d'agrégats, plus le solvant aura du mal

à cristalliser et donc plus sa vitesse de cristallisation sera faible. La dispersion de la cellulose est d'autant plus faible que son taux de cristallinité est élevé.

L'étude de la précipitation de la cellulose à partir des solutions cellulose-NMMO-eau et plus particulièrement de sa cinétique et des morphologies des solutions régénérées constituait le dernier aspect de notre travail. Nous avons pu mesurer les coefficients de diffusion du solvant (NMMO) de la solution de cellulose vers le bain de régénération et celui du non-solvant (de l'eau pure dans le cas général ou alors de l'eau chargée en NMMO dans des cas particuliers) vers la solution de cellulose. Nous avons montré que le coefficient de diffusion du solvant de la solution de cellulose vers le bain est d'autant plus faible que la concentration initiale de cellulose dans la solution est élevé. Le coefficient de diffusion du non-solvant du bain régénérant vers la solution de cellulose ne dépend pas de la concentration de cellulose. Les deux coefficients de diffusion sont d'autant plus faibles que la concentration de NMMO dans le bain de régénération est élevée. Nous avons trouvé que les valeurs du coefficient de diffusion du non-solvant sont d'un ordre de grandeur plus élevées que celles du coefficient de diffusion du solvant. Ceci implique que le non-solvant pénètre dans la solution de cellulose plus vite que le solvant n'en sort. Ceci confère une morphologie particulière aux solutions de cellulose régénérées à l'état fondu, avant que la cristallisation n'ait lieu. Le mécanisme de formation de la structure dans les solutions de cellulose-NMMO-eau lors de la régénération suit ce qui est connu pour les systèmes ternaires polymère / solvant / non-solvant utilisés pour la fabrication de membranes.

ANNEXE

MATERIAUX UTILISES

Celluloses natives

	Viscokraft HV	Viscokraft LV5	Bacell 400	Bacell	Borregaard LV	Buckeye VFC
Mn (x1000)	77,4	44,2	53,0	40,4	50	51,7
Mw (x1000)	226,3	90,2	155,0	98,2	207	105,2
Mz (x1000)	468,9	158,0	410,5	206,9	619,9	186,7
DP<50	1,1	1,6	1,5	2,3	2,6	1
DP<200	7,8	18,5	14,3	21,8	15,8	14,6
DP>2000	21	2	10,8	4	18	3,5
Taux de cristallinité [%]	53	55	51	47	46	43
Viscosité intrinsèque [ml/g]	594	285	399	287	410	317

Celluloses régénérées

Fibres issues du procédé Viscose – taux de cristallinité ~ 30%
Viscose sateri 0,7dtex et 1,7dtex
Viscose sniace 1,7dtex
Viscose modal 1dtex

Fibres issues du procédé NMMO – taux de cristallinité ~ 40%
Lyocell 1,3dtex
Bacell Green b 1,3dtex

Solvant

N-méthylmorpholine-N-oxyde avec 3% d'eau achetée chez Aldrich

N-méthylmorpholine-N-oxyde avec 50% d'eau achetée chez Aldrich

Eau

Eau déminéralisée achetée chez Prolabo

PREPARATION DES MELANGES NMMO-EAU

Les mélanges NMMO-eau ont été préparés à partir de la NMMO à 3% d'eau ou à 50% d'eau en fonction de la teneur en eau désirée par l'ajout de l'eau déminéralisée. Les mélanges ont été chauffés jusqu'à la dissolution complète de cristaux de la NMMO et laissés au repos pendant au moins trois jours. La teneur en eau des mélanges préparés dans le département R&D de Lenzing AG a été vérifiée par titration, celle des mélanges préparés au CEMEF a été vérifiée par réfractométrie.

PREPARATION DES SOLUTIONS CELLULOSE-NMMO-EAU

Les solutions à 3% de cellulose, 15% d'eau et 83% de NMMO
ainsi que les solutions à 12% de cellulose, 11 d'eau et 77% de NMMO
ont été préparées avec les celluloses
Viscokraft HV, Viscokraft LV5, Bacell 400, Bacell, Buckeye VFC, Borregaard LV.

Les solutions à 6% de cellulose, 15% d'eau et 79% de NMMO ; 8% de cellulose, 13,5% d'eau et 78,5% de NMMO ; 10% de cellulose, 12,5% d'eau et 77,5% de NMMO ont été préparées avec de la cellulose Viscokraft LV3,8.

Les solutions à 3% de cellulose et à quantité d'eau variable ont été préparées avec la cellulose Viscokraft LV4.

Toutes les solutions ont été préparées dans le département R&D de Lenzing AG. Pour commencer, une petite quantité d'antioxydant (propyl gallate) a été mélangée à la solution NMMO/eau contenant 50% d'eau pendant 10 minutes. Ensuite, la quantité nécessaire de cellulose a été imprégnée par cette solution à température ambiante dans un malaxeur. Au bout d'une heure l'excès d'eau a été évaporé. La pression dans l'appareil, fixée à 250 mbar, a été graduellement abaissée jusqu'à 50 mbar (de 25 mbar toutes les 5 minutes). Quand la quantité d'eau a atteint sa valeur nominale, le processus de dissolution a été arrêté. Cette valeur nominale est calculée en fonction de la teneur en eau désirée et de la quantité d'eau se trouvant initialement dans la pâte cellulosique. La pression dans l'appareil a été amenée à 400 mbar et la température fixée à 108°C – 112°C. La solution a été maintenue dans ces conditions pendant 15 minutes.

METHODES DE CARACTERISATION

Microscopie optique

Microscope Optique Leitz Metallux 3 équipé au besoin d'une platine Linkam THMS 600 avec un système de balayage d'azote. La platine est équipé de deux systèmes de refroidissement. L'un deux utilise de l'eau afin de pouvoir refroidir l'échantillon jusqu'à la température ambiante tandis que l'autre, utilise l'azote liquide ce sui permet d'atteindre les températures allant jusqu'à – 150°C. Les images ont été enregistrées à l'aide d'une caméra CCD.

Microscopie Electronique à Balayage (MEB) en mode environnemental

L'appareil utilisé est un microscope Philips XL SEM environnemental. La pression du gaz autour de l'échantillon est de 1 à 20 Torr (1 Torr = 1,33 10^2 Pa) contre10^{-5} à 10^{-7} Torr pour un microscope électronique à balayage conventionnel. Pour l'atteindre, on introduit dans la colonne du microscope un système de zones de pression différentielle. Le faisceau passe à travers des ouvertures qui gardent la pression et qui sont suffisamment petites pour maintenir la différence de la pression entre les zones. Ainsi le vide est maintenu autour du système optique se trouvant dans la partie supérieure de la colonne, tandis qu'une pression plus élevée règne autour de l'échantillon.
L'appareil peut être équipé de platine Peltier PW6750. Elle sert à maintenir l'eau dans les échantillons à l'intérieur de la chambre du microscope. Elle utilise un module thermoélectrique pour changer la température, et en conjonction avec la pression de la chambre, crée de la condensation sur l'échantillon. Ce système permet d'atteindre un taux d'humidité fixe par un choix adéquat de la température et de la pression, ou de le varier en agissant sur ces paramètres.

Une tension de 10kV est un paramètre optimisant les observations. Les valeurs de la température et de la pression utilisées pour optimiser l'observation des échantillons humides variaient entre 20°C et – 4°C et entre 2,9 et 5 Torr.

Calorimétrie différentielle à balayage

Les études en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) dans la gamme de températures entre –70°C et 200°C ont été menées sur un calorimètre Perkin-Elmer DSC-7 composé d'une enceinte comportant deux fours isolés thermiquement, dans lesquels l'échantillon et la référence étaient déposés. L'échantillon était placé dans une capsule vissée étanche en acier inoxydable. Pour les températures au dessous de –70°C un calorimètre DSC Setaram modèle 92 du Laboratoire de Cristallochimie du Solide de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris a été utilisé.
Les températures de fusion ont été calculées à partir des maxima des pics de fusion. La valeur ainsi obtenue correspond à la température à laquelle disparaît toute trace de phase cristalline.

Mesures rhéologiques

Les mesures de viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ ont été effectuées sur le rhéomètre StressTech contrôlé en température (Rheologica Instruments) à contrainte imposée. L'outil utilisé était le Couette double entrefer, formé de deux cylindres concentriques. Les solutions fondues à 80°C ont été chargées dans l'enceinte de l'appareil maintenue à la même température. Trois expériences de mesure de viscosité ont été faites avec chaque solution.

Diffraction des rayons X

Les expériences de diffraction des rayons X ont été menées à l'aide d'un appareil Huber (D-8219 Rimsting Germany) à chambre plane utilisant la méthode de Debye-Sherrer. La puissance du générateur PW 1830 Philips était de 1200W ; le faisceau était celui de la raie Cu K_α (λ=0,15405 nm) filtré avec un filtre de Ni.

Résumé

La cellulose, polymère naturel linéaire non fusible en dessous de sa température de dégradation, peut être mise en forme moyennant des procédés plus ou moins complexes et polluants. Parmi des nombreux solvants connus pour la cellulose, le seul, à ce jour, à être utilisé industriellement pour le filage des fibres, est la N-méthylmorpholine-N-oxyde (NMMO). Le procédé NMMO, bien que utilisé depuis une quinzaine d'années, est encore sujet à une utilisation assez empirique. L'objectif scientifique de notre travail était de lever un certain nombres de questions relatives aux diverses étapes du procédé : dissolution, mise en forme et précipitation. La variation de la fraction NMMO/eau à ces différentes étapes qui est caractéristique au procédé a fait émerger la nécessité de la construction d'un diagramme de phases complet du système NMMO/eau. Nous avons construit un tel diagramme. Dans ce cadre, nous avons pu confirmer l'existence d'un composé monohydraté (1H_2O-NMMO) ayant une température de fusion de 80°C et nous avons montré l'existence d'un composé à 2 molécules d'eau par molécule de NMMO ayant une température de fusion de 40°C (certains auteurs penchaient en faveur d'un composé 2,5H_2O-NMMO. De plus, nous avons montré la possibilité de formation d'un autre composé hydraté, à 8 molécules d'eau par molécule de NMMO ayant une température de fusion de – 45°C.
L'étude des interactions de la cellulose avec les mélanges NMMO/eau dans toute la gamme des concentrations a permis de montrer que la cellulose II présente les cinétiques de gonflement et de dissolution plus rapides que la cellulose I. Pour les mélanges à forte teneur en eau le gonflement n'affecte que la phase amorphe et s'accompagne d'une structuration de celle-ci lorsque la teneur en eau est entre 28% et 50%.
Le rôle prédominant dans la cristallisation des solutions cellulose/NMMO/eau appartient au solvant. La vitesse de cristallisation, à température et concentration de cellulose données, n'est pas fonction de la viscosité de la solution, mais dépend des propriétés du solvant – sa quantité, sa teneur en eau et de l'état de dispersion de la cellulose en solution. Cet état de dispersion dépend de l'origine de la cellulose. Lorsque le taux de cristallinité de la cellulose est élevé, la dispersion des chaînes est faible et la vitesse de cristallisation du solvant est élevée.
La vitesse de précipitation de la cellulose à partir des solutions cellulose/NMMO/eau dans un bain aqueux est définie par la vitesse de diffusion du solvant (NMMO) de la solution vers le bain et la vitesse de diffusion du non-solvant (eau) du bain vers la solution. La diffusion du non-solvant est influencée par la teneur en NMMO du bain d'eau tandis que la diffusion du solvant est affectée en plus par la concentration de cellulose dans la solution. Nous avons montré que la diffusion du non-solvant est dix fois plus importante que la diffusion du solvant et nous avons relié ce résultat à la morphologie particulière des solutions régénérées à l'état fondu.

Summary

Cellulose is a natural linear polymer that does not melt below its degradation temperature. It can be processed by means of various techniques, more or less complex and polluting. Among numerous cellulose solvents, N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) is the only solvent used in industrial way for fibres spinning. Despite the fact that this process has been used for nearly fifteen years, it remains empirical. The scientific objective of our work was to clarify various questions concerning the stages of dissolution, forming and regeneration. The main characteristic of this process is the continuous change of NMMO/water mixture composition. Thus, a complete NMMO/water phase diagram was built. The existence of the NMMO monohydrate with a melting temperature of 80°C was confirmed, the existence of the dihydrate (Tm=40°C) instead of the 2,5 hydrate was proposed and a new hydrate with 8 water molecules per NMMO molecule with a melting temperature of – 45°C was found.
The investigation of the interactions between cellulose and NMMO/water mixtures in the whole concentration range showed that cellulose II swells and dissolves more readily than cellulose I. For NMMO/water mixtures with high water contents, swelling affects only amorphous regions; it is accompanied by the organisation of the amorphous phase when water content is between 28% and 50%.
The predominant role in the crystallisation process of the cellulose/NMMO/water solutions belongs to the solvent. The crystallisation velocity does not depend on the viscosity for given temperature and cellulose concentration. It depends on the properties of the solvent – its amount and water content, and on the dispersion of cellulose in solution. This dispersion depends on the cellulose origin. When the cellulose crystallinity is high, the dispersion of cellulose chains is low. This leads to a high crystallisation velocity of the solvent.
The precipitation of cellulose from cellulose/NMMO/water solutions occurs during solution immersion in the water bath. The precipitation velocity is defined by the diffusion of the solvent (NMMO) from the cellulose/NMMO/water solution to the water bath and by the diffusion of the non-solvent (water) from the bath to the cellulose solution. The diffusion of the non-solvent is affected by NMMO content in the water bath while the diffusion of the solvent is also influenced by cellulose concentration of the cellulose/NMMO/water solution. We demonstrated that the diffusion of the non-solvent is ten times more rapid than the diffusion of the solvent. This result was linked to the particular morphology of cellulose solutions regenerated in molten state.