

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I</b>	<b>9</b>
<b>Etat de l'art - généralités de la cellulose</b>	
1. Introduction	11
2. Structure de la cellulose	12
2.1 Structure moléculaire	
2.2 Structure supramoléculaire	
2.3 Niveau macro-structurel de la cellulose	
3. Gonflement et dissolution des fibres de cellulose	20
3.1 Principaux systèmes solvants de la cellulose	
3.2. Mécanismes de gonflement et dissolution de la cellulose native	
4. Extraction de la cellulose	31
5. Accessibilité de la cellulose	32
5.1 Traitements chimiques	
5.2 Hornification	
5.3 Traitements physiques	
5.4 Méthodes de mesure de l'accessibilité	
6. Conclusions	40
Références	42
<b>CHAPITRE II</b>	<b>53</b>
<b>Influence de l'état d'hydratation sur le gonflement et la dissolution des fibres de cellulose</b>	
1. Introduction	55
2. Matériaux et Méthodes	57
2.1 Les échantillons de cellulose	
2.2 Procédures de séchage	
2.3 Les solvants	
2.4 Observations par microscopie optique	
3. Résultats et discussions	60
3.1 Gonflement et dissolution dans NMMO-eau	
3.2 Gonflement et dissolution dans les mélanges NaOH-eau	
4. Conclusions	66
Références	67
Article accepté pour publication	69
Monica Spinu, Nuno Dos Santos, Nicolas Le Moigne and Patrick Navard	
How does the never-dried state influence the swelling and dissolution of cellulose fibres in aqueous solvent? <i>Cellulose</i>	

<b>CHAPITRE III</b>	<b>89</b>
<b>Interactions eau-cellulose : étude du phénomène d'hornification</b>	
1. Introduction et objectifs du travail de recherche	91
2. Etude bibliographique du phénomène d'hornification	94
3. Matériaux et méthodes expérimentales	97
3.1 Matériaux	
3.2 Méthodes expérimentales	
4. Résultats et discussions	103
4.1 Obtention des films de cellulose	
4.2 Observations des surfaces des films obtenus par Microscopie Electronique à Balayage	
4.3. Observations par Microscopie à Force Atomique (AFM)	
4.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	
5. Conclusions	117
Références	119
 <b>CHAPITRE IV</b>	 <b>123</b>
<b>Effet d'une irradiation sur la cristallinité de la cellulose bactérienne et sur l'influence d'un traitement hydrothermal</b>	
1. Introduction	125
2. Partie expérimentale	127
3. Résultats et discussions	131
3.1 Microscopie optique	
3.2 Diffraction des rayons X	
4. Conclusions et perspectives	142
Références	143
 <b>CHAPITRE V</b>	 <b>145</b>
<b>Influence d'une tension axiale elongationnelle sur l'efficacité de l'acétylation des fibres régénérées de cellulose</b>	
1. Introduction	147
2. Matériaux et méthodes	148
2.1 Matériaux et solvants	
2.2 Préparation des échantillons	
2.3 Microscopie optique	
2.4 Derivatisation des fibres Lyocell	
3. Résultats	151
3.1 Gonflement des fibres Lyocell sans tension	
3.2 Gonflement des fibres Lyocell sous tension et rapport du gonflement	
3.3 Dérivatisation des fibres Lyocell	
3.4 Caractérisation par Résonance Magnétique nucléaire (RMN)	
4. Discussions	158
5. Conclusions	160
Références	161
 Article publié	 163
Nicolas Le Moigne, Monica Spinu, thomas Heinze, Patrick Navard	

"Restricted dissolution and derivatization capacities of cellulose fibres under uniaxial elongational stress ", *Polymer*, 51, 447-453 (2010)

<b>CONCLUSIONS</b>	<b>173</b>
<b>RESUME</b>	<b>177</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>178</b>





# **INTRODUCTION**

Dans la lutte actuelle contre le réchauffement climatique et considérant les ressources en pétrole qui deviennent limitées, le besoin de trouver des nouveaux matériaux émettant le moins de gaz à effets de serre pouvant être produits sans pétrole a poussé la recherche scientifique dans les dernières années à s'orienter vers le remplacement des polymères de synthèse par des polymères naturels. Les polysaccharides offrent de telles perspectives de part de leur origine naturelle renouvelable, permettant en outre d'obtenir des matières plastiques biodégradables éliminant ainsi le problème du recyclage auquel se heurte aujourd'hui la science.

La cellulose, représentante principale de la famille des polysaccharides est le biopolymère naturel le plus répandu sur la Terre, représentant plus de 50% de la biomasse. Elle est présente majoritairement dans les parois cellulaires des plantes comme le coton, le lin le chanvre ou la ramie et dans le bois. En outre de sa production par les plantes où elle coexiste avec d'autres composants comme les hémicelluloses, la cellulose peut également être synthétisée par des micro-organismes, éliminant la présence de la plupart des co-produits présents dans les plantes.

L'utilisation de la cellulose est fortement répandue dans le monde en tant que matière première pour la fabrication des matériaux de construction (utilisation directe du bois), de textiles (coton, viscose), de papiers et cartons ainsi que d'autres produits plus ciblés tels que les éponges, les tubes de dialyse, la cellophane etc. La cellulose est aussi utilisée pour fabriquer des dérivés cellulotiques (acétate de cellulose par exemple) qui nécessitent de la dissoudre préalablement avant d'effectuer des réactions chimiques ou de la cellulose régénérée après dissolution dans un solvant. C'est cet aspect qui constitue la motivation de notre travail.

Dissoudre la cellulose de façon simple en obtenant une bonne solution où les chaînes de cellulose ne soient pas agglomérées n'est pas une tâche facile. De nombreux obstacles doivent être surmontés. Un obstacle important a trait au fait que la cellulose est extraite des plantes pour la quasi-totalité des applications industrielles et que la présence des multiples composés qui constituent cette plante sont difficiles à être éliminés et leur présence même sous forme de traces handicape la dissolution. Un autre obstacle est lié aux interactions entre les chaînes de cellulose qu'il faut casser pour la dissoudre. Un réseau dense de liaisons hydrogène associé à de fortes interactions hydrophobes limite la dissolution. Les différents obstacles sont souvent décrits par le terme accessibilité. Pour dissoudre, il faut rendre la

cellulose accessible au solvant. Le but de notre recherche est de mieux comprendre les paramètres qui peuvent avoir une influence sur l'accessibilité de la cellulose à des traitements par des solvants.

Les travaux que nous allons présenter dans ce manuscrit s'inscrivent dans le Réseau Européen EPNOE (European Polysaccharide Network of Excellence). Le but de nos recherches visent principalement à identifier certains des paramètres impliqués dans l'accessibilité des chaînes de cellulose tels que porosité, état de surface, type de solvant, conditions des fibres (avec ou sans tension) et traitements qui peuvent influencer la structure cristalline de la cellulose.

Le manuscrit est divisé en cinq parties principales. La première partie est consacrée à une étude bibliographique visant à rappeler d'une manière générale les aspects liés à la structure de la cellulose, les solvants connus et les principaux paramètres qui doivent être pris en compte lorsque l'on parle de l'accessibilité de la cellulose.

La deuxième partie traite l'influence de l'état d'hydratation sur le gonflement/dissolution des fibres de cellulose. Ceci est analysé en utilisant deux solvants connus de la cellulose: la *N*-méthylmorpholine *N*-oxide (NMMO) et NaOH, les deux combinés avec des quantités variables d'eau. Par des analyses microscopiques à haute résolution, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'influence d'une structure plus ouverte des fibres de cellulose se situant dans un état dit "jamais séché" sur l'action de solvants.

La troisième partie est consacrée à l'analyse et compréhension des différences de morphologie et de composition entre certains produits cellulosiques qui ont pour caractéristique principale une forte ou une faible hornification lors du séchage et re-humidification. Ceci est analysé après la mise en place d'une procédure expérimentale qui a pour but de simuler ce qui se passe à la surface des éponges végétales obtenues par différents procédés industriels. Nous ferons appel pour ceci, à des études par microscopie électronique, microscopie par force atomique et XPS.

La quatrième partie est consacrée à l'influence d'un traitement d'irradiation sur la cristallinité de la cellulose. Ceci sera évalué après l'application d'un traitement hydrothermal

en autoclave et des études de la cristallinité des chaînes de la cellulose en utilisant différentes techniques d'analyse telles que la microscopie optique et la diffraction par rayons X.

Finaleme nt la cinquième partie concerne l'analyse de l'application d'une tension uniaxiale sur les fibres de cellulose au cours d'une modification chimique. Ceci est analysé d'abord par des études de microscopie optique. Ensuite, après la mise en place d'une procédure expérimentale qui nous permettra de maintenir les fibres sous tension au cours d'une réaction chimique d'acétylation, nous allons nous intéresser au rendement de la réaction chimique avec et sans tension.

# **CHAPITRE I**

## **Etat de l'art - généralités de la cellulose**

## **1. Introduction**

## **2. Structure de la cellulose**

2.1 Structure moléculaire

2.2 Structure supramoléculaire

2.3 Niveau macro-structurel de la cellulose

## **3. Gonflement et dissolution des fibres de cellulose**

3.1 Principaux systèmes solvants de la cellulose

3.2. Mécanismes de gonflement et dissolution de la cellulose native

## **4. Extraction de la cellulose**

## **5. Accessibilité de la cellulose**

5.1 Traitements chimiques

5.2 Hornification

5.3 Traitements physiques

5.4 Méthodes de mesure de l'accessibilité

## **6. Conclusions**

## 1. Introduction

La science et la technologie ont fait dans les dernières années des découvertes remarquables dans le domaine des matériaux bio-renouvelables. La cellulose, un polymère faisant partie de la famille des polysaccharides, a un fort intérêt aujourd'hui en raison de sa disponibilité et sa biodégradabilité et il est considéré comme l'une des alternatives pour le remplacement des ressources pétrolières qui se raréfient. Son utilisation pour la fabrication de produits respectueux de l'environnement a généré beaucoup d'études, de sa biosynthèse à toutes les étapes nécessaires pour l'obtention d'un produit fini. Tous les axes de recherche sont d'une grande importance dans le domaine de la cellulose. Cependant, une attention particulière a été donnée aux aspects d'accessibilité de la cellulose, car ceci est critique pour sa mise en forme, la cellulose ne pouvant fondre et donc être utilisée comme un thermoplastique. Le but de notre étude est de participer à l'identification et à la compréhension de certains paramètres qui peuvent influencer l'accessibilité. Mais avant d'exposer de ce qui est nouveau dans le domaine de la cellulose, nous passerons brièvement en revue certains aspects généraux liés à la chimie de la cellulose, à sa modification et à la fabrication des produits à base de cellulose.

Cette section est divisée en cinq parties principales:

La première partie est dédiée aux aspects généraux de la cellulose et à sa structure et plus particulièrement à ses structures moléculaire, supramoléculaire et macro-structurale.

La deuxième partie traite des systèmes de solvants connus de la cellulose et de leur importance pour l'obtention des produits à base de cellulose.

La troisième partie se concentre sur l'extraction de la cellulose

La quatrième partie est consacrée à l'accessibilité de la cellulose.

La dernière partie concerne les conclusions de cette étude bibliographique.

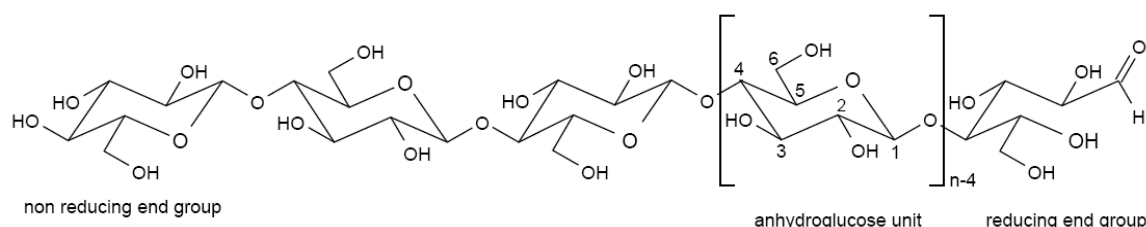
## 2. Structure de la cellulose

La structure chimique de la cellulose est relativement simple mais les différents niveaux d'arrangement des chaînes que l'on trouve dans la nature sont complexes.

Pour décrire la structure de la cellulose, nous allons considérer trois niveaux structuraux: le niveau moléculaire, le niveau supramoléculaire et le niveau macro-structuel. Le niveau moléculaire est le niveau classique servant à décrire une chaîne polymère, donné par la constitution chimique, la conformation stérique et l'existence des interactions intramoléculaires. Le niveau supramoléculaire sera dans notre cas l'organisation de la cellulose en arrangements cristallins. Le dernier niveau que nous appellerons macro-structuel fait référence aux différents arrangements que les chaînes de cellulose peuvent prendre dans les différents organismes naturels où elle est biosynthétisée, plantes et bactéries dans notre cas.

### 2.1 Structure moléculaire

D'un point de vue historique, le premier à identifier la cellulose est le chimiste français Payen. Il a déterminé que le solide fibreux issu des différents tissus cellulaires que l'on récupère après des traitements avec des acides et l'ammoniac est un produit dont la formule empirique est  $C_6H_{10}O_5$  et qu'il nomme cellulose [Klemm et al.1998]. La structure moléculaire de la cellulose est donnée dans la Figure 1. L'homopolymère est composé des unités D-anhydroglucose (AGU), liées par des liaisons  $\beta$ - (1-4) – glycosidiques. En prenant deux unités d'anhydroglucose comme unité de base, la cellulose peut être considérée comme un polymère de la cellobiose.



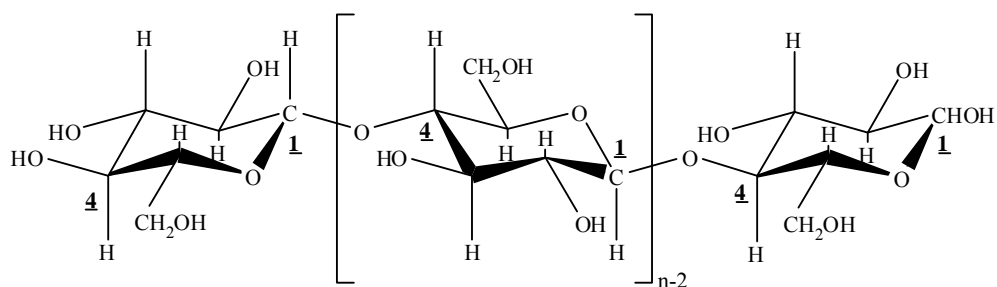
**Figure 1:** Structure moléculaire de la cellulose [selon Klemm et al. 1998]

Sur la Figure 1,  $n$  représente le degré de polymérisation de la cellulose. Comme montré sur la Figure 1, chaque unité d'anhydroglucose possède des groupements hydroxyles aux positions



C2, C3 et C6. Ces groupements sont responsables de la forte réactivité de la cellulose en étant capables de donner les réactions typiques des alcools primaires et secondaires. Grâce à ces réactions, de nombreux dérivés de la cellulose peuvent être obtenus, tel que le méthyle de cellulose (groupements  $-CH_3$  substituant les groupements  $-OH$ ).

Les deux groupements hydroxyles qui se trouvent aux bouts de la chaîne montrent deux comportements différents. Le groupement hydroxyle dans la position C(1) d'un bout de la chaîne est un groupement aldéhyde hydraté avec une activité de réduction. Le groupement hydroxyle C(4) de l'autre bout de la chaîne est un hydroxyle alcoolique et donc non-réducteur. En fonction de la position relative des groupements hydroxyles et du plan de pyranose, deux conformations sont possibles. Dans la conformation axiale ( $^1C_4$  – chaise) les groupements hydroxyles sont placés alternativement au dessus et au dessous du plan de pyranose et dans la conformation équatoriale ( $^4C_1$  – chaise) ils sont positionnés dans le plan. La conformation stérique de la molécule de cellulose est donnée dans la Figure 2.



**Figure 2:** Conformation de la cellulose [selon Krassig 1993]

Les groupements hydroxyles dans les positions C2, C3 et C6 sont capables de former des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, qui sont présentes dans la cellulose native et également dans la cellulose régénérée, c'est à dire obtenue après dissolution et régénération. Les liaisons hydrogène intramoléculaires sont formées entre les groupements hydroxyles qui se trouvent à l'intérieur de la même chaîne. Dans le cas des liaisons hydrogène intermoléculaires les liaisons se forment entre les groupements hydroxyles les plus proches entre les molécules de cellulose adjacentes.

La structure détaillée de ces réseaux de liaisons hydrogène est encore un sujet de discussion dans la littérature. A ce jour, les schémas le plus acceptés sont ceux donnés par Liang et Marchessault et Blackwell et al.

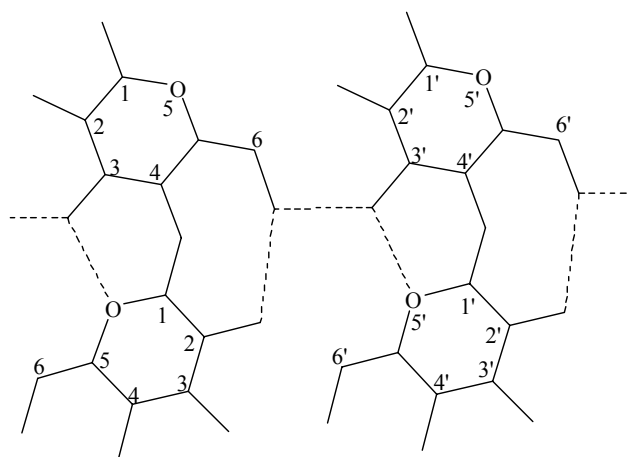
Selon Liang et Marchessault 1959, les liaisons d'hydrogène intramoléculaires de la cellulose native sont formées entre les groupements hydroxyles des positions C3 d'une unité de glucose et ceux de l'oxygène O5 d'une unité adjacente de glucose dans la chaîne. Ce type de configuration est valable également pour la formation des liaisons hydrogène dans la cellulose régénérée. Blackwell et al. 1977 soutiennent l'idée qu'un deuxième réseau de liaisons hydrogène existe entre les groupements hydroxyles des atomes de carbones dans les positions C6 et C2 et l'unité de base de glucose avoisinante. La Figure 3 montre les liaisons hydrogène intramoléculaires de ces deux modèles (Krassig 1993). De nombreux travaux ont été publiés depuis concernant le réseau de liaisons hydrogène mais ils n'apportent pas d'informations plus pertinentes sur ce sujet.

La formation des liaisons hydrogène est importante car elles sont à l'origine de la rigidité considérable de la chaîne de cellulose.



**Figure 3:** Exemple de réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires selon a) Liang et Marchessault 1959 et b) Blackwell et al. 1977

Comme nous l'avons mentionné plus haut, des liaisons hydrogène intermoléculaires peuvent également exister. Les liaisons d'hydrogène intermoléculaires sont formées entre les groupements OH aux positions C6 et C3' (' signifie la chaîne voisine) de la molécule de cellulose localisée de manière adjacente dans le même plan [Klemm et al. 1998]. Un exemple est donné dans la Figure 4.



**Figure 4:** Illustration de liaisons d'hydrogène intermoléculaires [Klemm et al. 1998]

## 2.2 Structure supramoléculaire

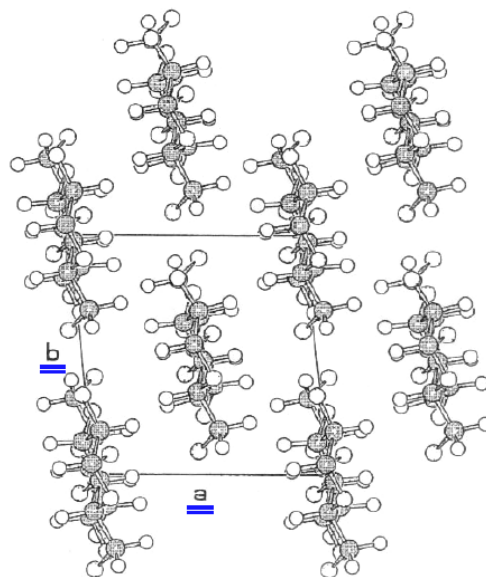
Dans la cellulose native tout comme dans la cellulose régénérée, les chaînes s'organisent de différentes façons, l'ordre maximal étant localisé dans les régions cristallines. La capacité des groupements hydroxyles à former des liaisons hydrogène a comme conséquence de fixer des arrangements non cristallins dont les caractéristiques dépendent des produits considérés.

La cristallinité des produits naturels ou régénérés de cellulose couvre une gamme large de degrés de cristallinité et dépend de l'origine et/ou du prétraitement de l'échantillon de cellulose. En fonction de la provenance et du traitement de la cellulose, plusieurs types de polymorphes ont été identifiés.

### Polymorphe de la Cellulose I

La cellulose cristalline native, connue aussi sous le nom de cellulose I, a fait l'objet de nombreuses études qui datent depuis environ un siècle. Récemment, Zugenmaier [2001] a décrit l'évolution historique de la détermination de la structure cristalline de la cellulose native. Plusieurs techniques ont été utilisées pour décrire la structure cristalline de la cellulose, comme la diffraction des rayons X et des électrons, la Résonance Magnétique Nucléaire et les études théoriques de modélisation moléculaire.

La cellulose I est une structure cristalline métastable. La cellulose I a une structure cristalline en chaîne « parallèle » et est composée de deux formes cristallines distinctes,  $I_\alpha$  et  $I_\beta$  [Atalla et Vanderhart 1984]. La structure  $I_\beta$  est thermodynamiquement plus stable. La différence entre les deux types de formes cristallines est le type de maille. La cellulose  $I_\alpha$  est composée d'une maille triclinique avec une chaîne et la forme  $I_\beta$  présente une maille monoclinique avec deux chaînes. La proportion entre les deux phases cristallines dépend de l'origine de la cellulose [Atalla et Vanderhart 1999]. Selon ces auteurs, la cellulose produite par des organismes primitifs (bactéries, algues, etc.) est riche en phase  $I_\alpha$  tandis que dans les organismes supérieurs comme la ramie, le coton et la bois, la phase prédominante est  $I_\beta$ . L'illustration de l'arrangement typique des chaînes parallèles de la cellulose I composée des mailles monoclinique de cellulose  $I_\beta$  est donnée dans la Figure 5.

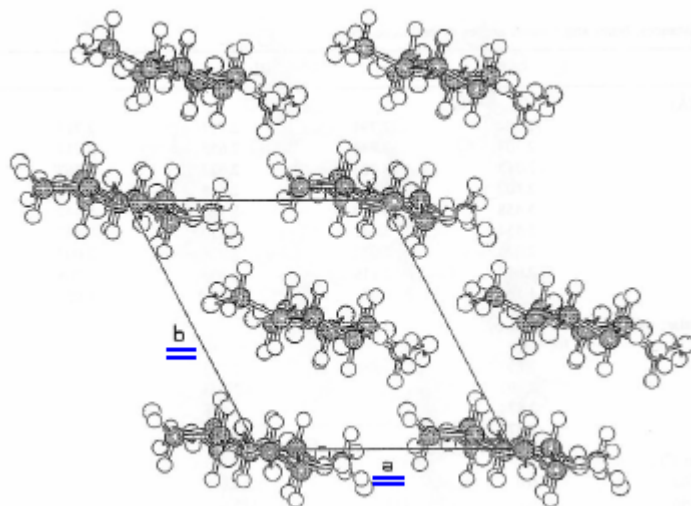


**Figure 5:** Représentation de modèle de la cellulose  $I_\beta$  dans le plan a-b [Zugenmeier2001]

### Polymorphe Cellulose II

Quand la cellulose native est soit mercerisée (c'est à dire qu'elle a subi un traitement alcalin), suivi de lavage et séchage ou bien régénérée (c'est à dire dissoute puis coagulée), la structure cristalline obtenue diffère de la cellulose I et est appelée cellulose II. La cellulose II a un arrangement de la structure cristalline avec des chaînes antiparallèles organisées dans une

maille monoclinique avec deux chaînes (Figure 6) [Sarko et Muggli 1974, Kolpak et Blackwell 1976, Stipanovich et Sarko 1976].



**Figure 6:** Représentation du modèle de la cellulose II sur dans le plan a-b [Zugenmeier2001]

Récemment, Langan et al.1999 ont confirmé cet arrangement. En outre, Langan a montré que la cellulose II est associée à un réseau complexe de liaisons d'hydrogène à l'intérieur et entre les couches moléculaires. Le réseau de la cellulose II est plus dense que celui de la cellulose I et les molécules de cellulose sont plus fortement inter liées. La longueur moyenne des ponts hydrogène est plus petite pour la cellulose II (0.272 nm) en comparaison avec la cellulose I (0.280 nm). Cette différence confère à la cellulose II une plus grande stabilité thermodynamique en comparaison avec la cellulose I.

### Polymorphe Cellulose III

Par un traitement de la cellulose native avec de l'ammoniac liquide (en dessous de -30°C) ou bien avec une amine comme l'éthylène diamine, suivi par un lavage avec un alcool, la cellulose cristallise sous une nouvelle forme appelée cellulose III. Deux structures peuvent être préparées avec ce traitement selon que l'on part de cellulose I ou II. Dans le cas de la structure III<sub>1</sub>, des matériaux comme la ramie native, le coton ou le chanvre peuvent être utilisés tandis que pour la formation de la structure III<sub>2</sub>, des matériaux comme la ramie mercerisée ou des fibres régénérées peuvent être utilisés. Les deux structures ont des arrangements différents tels que des arrangements parallèles pour la cellulose III<sub>1</sub> et des

arrangements antiparallèles pour la cellulose III<sub>2</sub>. Ceci a été vérifié grâce à la facilité de transformer par des traitements thermiques la cellulose III<sub>1</sub> en cellulose I avec un arrangement parallèle et la conversion de la cellulose III<sub>2</sub> dans un arrangement antiparallèle de cellulose II.

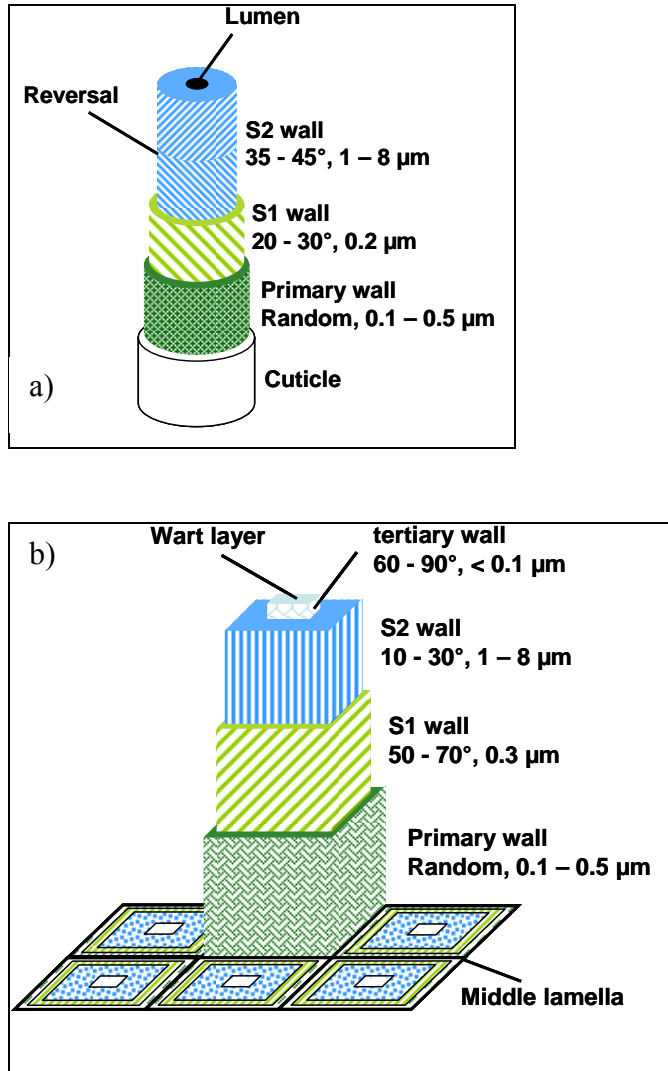
### Polymorphe cellulose IV

Par traitement thermique dans le glycérol de la cellulose III, on obtient une nouvelle structure cristalline appelée cellulose IV, thermodynamiquement stable. Comme dans le cas de la cellulose III, deux types d'allomorphes peuvent être obtenus appelés IV<sub>I</sub> et IV<sub>II</sub> selon que la cellulose de départ avait des cristaux de cellulose I ou de cellulose II.

## **2.3 Niveau macro-structurel de la cellulose**

La cellulose native, c'est à dire celle qui est incluse dans les arrangements naturels, est fortement structurée en association avec de nombreux autres composés. Si nous prenons par exemple la cellulose qui est présente dans les parois végétales des plantes, et dont la fonction est essentiellement de conférer une résistance mécanique à la plante, celle-ci est arrangée en un composite complexe lors de son dépôt après biosynthèse dans la membrane cellulaire. L'organisation intime de ce composite est variée en terme de taille des molécules, d'orientation des chaînes, de compaction, de forme générale de la cellule et de liaisons avec les molécules environnantes qui sont essentiellement dans ce cas des hémicelluloses (mannanes, xylanes, etc..), des lignines, des protéines et des pectines. Une fois les composés autres que la cellulose extraits (dans l'hypothèse où l'on puisse tous les extraire), le résidu cellulosique obtenu a des propriétés très différentes selon la nature de la plante, son lieu et ses conditions de croissance, l'endroit de la plante où on le prélève et les traitements de prélèvement subis. A titre d'illustration, nous pouvons mentionner deux cas très courants qui sont l'organisation des chaînes de cellulose dans une cellule végétale de bois ou de coton. La cellulose est biosynthétisée en quelques chaînes qui s'agglomèrent sous forme de fibrilles de grande taille, celles-ci s'associant pour former des macro-fibrilles qui s'enroulent pour former les différentes parois de la cellule.

La Figure 7 donne sous forme schématique l'architecture caractéristique pour les fibres de coton et de bois.



**Figure 7:** Schéma de la morphologie macrostructurale d'une a) fibre de coton et b) fibres de bois [selon Klemm et al. 1998, Krassig 1993, Warwicker et al. 1966]

Les parois végétales sont composées d'une paroi primaire (P), synthétisée la première et qui va pouvoir s'allonger pour permettre la croissance de la cellule. Cette paroi dont la teneur en cellulose est faible (environ 50%) a une épaisseur de l'ordre du dixième de micron. Les chaînes sont positionnées plutôt perpendiculairement à la couche. Une fois cette paroi formée, la cellulose continue de croître en synthétisant une couche épaisse appelée couche secondaire ou "S", souvent constituée de deux sous-couches S1 (couche de transition entre la paroi

primaire, déformable) et S2 (couche épaisse de dépôt de la cellulose). L'organisation des chaînes sous forme d'hélice dépend de la plante et de la position dans la paroi.

Finalement, une couche interne termine la cellulose, la plus proche de l'intérieur de la cellule, entourant le canal interne de la fibre (lumen).

L'association des fibrilles de cellulose et son organisation complexe contribue de manière significative à la forte résistance mécanique des plantes.

### **3. Gonflement et dissolution des fibres de cellulose**

Les propriétés chimiques de la cellulose (Figure 1), sont déterminées par la réactivité des groupements primaires et secondaires des unités d'anhydroglucose (AGU). Afin d'effectuer des réactions chimiques de modification de la cellulose, un paramètre important qui doit être considéré est l'accessibilité, c'est-à-dire la disponibilité des groupements hydroxyles à interagir avec des différents agents chimiques [Klemm et al. 1998]. Comme nous l'avons vu plus haut, les organisations naturelles sont complexes et surtout sont associées à des réseaux denses de liaisons hydrogène qui ne permettent pas facilement à un réactif chimique de pénétrer autour de toutes les chaînes.

Afin d'effectuer des modifications chimiques avec un rendement élevé (forte substitution des groupements OH) de nombreuses procédures de traitement ont été développées afin de décroître la cristallinité et la densité des liaisons hydrogène inter-fibrillaires dans les structures de cellulose natives. La procédure la plus utilisée est évidemment le gonflement et/ou la dissolution de la cellulose avant d'effectuer des modifications chimiques.

Généralement, le gonflement d'un solide se traduit par une augmentation du volume après le contact avec un liquide tout en maintenant son homogénéité. Ces phénomènes peuvent être observés si deux substances (solide ou liquide) ont une certaine affinité l'une pour l'autre. Ce phénomène est observé pour la cellulose en contact avec tout type de liquide polaire, dû à la présence des groupements hydroxyles.



La cellulose est caractérisée par deux types de gonflement, inter-cristallin et intra-cristallin. Le gonflement inter-cristallin correspond à la pénétration de l'agent gonflant uniquement dans les zones les moins ordonnées de la chaîne de cellulose (les zones amorphes). Ces zones, étant plus faciles à l'accès de l'agent gonflant, gonflent plus facilement. Le gonflement intra-cristallin consiste dans la pénétration de l'agent gonflant dans les zones ordonnées de la cellulose (les zones cristallines), avec comme conséquence d'en modifier la nature, comme lors de la mercerisation.

Afin d'effectuer une modification contrôlée de la cellulose (fonctionnalisation) il est essentiel de passer par une étape de dissolution ou au moins un gonflement considérable de la cellulose. Si ce type de gonflement n'a pas lieu, la réaction n'est possible qu'uniquement à la surface des fibres. Après un gonflement limité, la structure initiale de la cellulose est maintenue sous forme de particule ou de fibres ou sous forme de films malgré une augmentation du volume due à l'absorption de l'agent gonflant et des modifications importantes dans les propriétés physiques. Dans le cas de la dissolution, une transition d'un système à deux phases vers un système à une phase a lieu et la structure supramoléculaire de la cellulose est détruite.

### **3.1 Principaux systèmes solvants de la cellulose**

Il existe un nombre restreint de solvants de la cellulose, qui sont pour la plupart des produits difficiles à manipuler du fait de leur toxicité ou de leur fort impact environnemental. Selon [Klemm et al. 1998], les solvants de la cellulose peuvent être classés suivant deux critères: solvant dérivatisants et non-dérivatisant. Le terme "solvant non dérivatisant" est utilisé pour les systèmes qui dissolvent les polymères uniquement par des réactions intermoléculaires. Le terme "solvants dérivatisants" définit le système où la dissolution de la cellulose a lieu en combinaison avec une dérivatisation covalente et induit la formation d'un éther non-stable, d'un ester ou d'un acétal.

Nous allons ci-dessous décrire les principaux solvants de la cellulose et notamment ceux utilisés dans notre étude.

#### *II.1.1 Systèmes de solvants non-dérivatisants*

### Systèmes à base de SO<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub>

La combinaison de composés inorganiques (comme SO<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub>) et d'un sel d'ammonium approprié est à l'origine de deux groupes de systèmes de solvants non-dérivatisants. Le premier groupe inclue les systèmes contenant du SO<sub>2</sub> en combinaison avec des amines aliphatiques et un liquide polaire approprié. Afin de modifier la quantité de soufre contenue dans le premier groupe de solvants, on peut utiliser de SOCl<sub>2</sub>. Le besoin de modifier la quantité de soufre réside dans le fait que le SO<sub>2</sub> est trop agressif. Les liquides polaires qui peuvent être employés sont par exemple le *N, N* - diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), *N, N* - diméthylacétamide (DMAC), ou le formamide. Le deuxième groupe de solvants est composé d'un groupe amine qui contient une composante active dans un liquide polaire adapté et une autre composante tel que l'éthanolamine et/ou un sel inorganique adapté tel que le bromure de sodium.

### Systèmes à base de *N*-méthylmorpholine *N*-oxide (NMMO)

Un autre groupe de solvants organiques non dérivatisants pour la cellulose, qui est aujourd'hui le plus important en ce qui concerne son utilisation pratique, est le solvant basé sur l'interaction entre la cellulose et certains composés organiques aprotiques dipolaires avec des dipôles N → O ou C=O.

Cette classe de solvants est divisée en systèmes contenant du sel et sans sel. Un exemple de systèmes sans sel est basé sur un mélange d'eau et de *N*-méthylmorpholine *N*-oxide (NMMO).

Depuis les années 80 de nombreuses études de ce solvant ont été entreprises [Gagnaire *et al.*, 1980], [Navard et Haudin, 1981], [Maia *et al.*, 1981], [Maia *et al.*, 1982], [Nawrot 1982], [Chanzy *et al.*, 1982], [Maï *et al.*, 1982].

Maia *et al.*, 1981, ont proposé la conformation de la molécule en chaise quasi parfaite, groupements *N*-oxyde *N*-methyl adoptant une conformation axiale-équatoriale (Figure 8).

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]. Les travaux de Maia *et al.* ont mis en évidence l'existence d'un monohydrate de NMMO à 13,3% d'eau en poids.

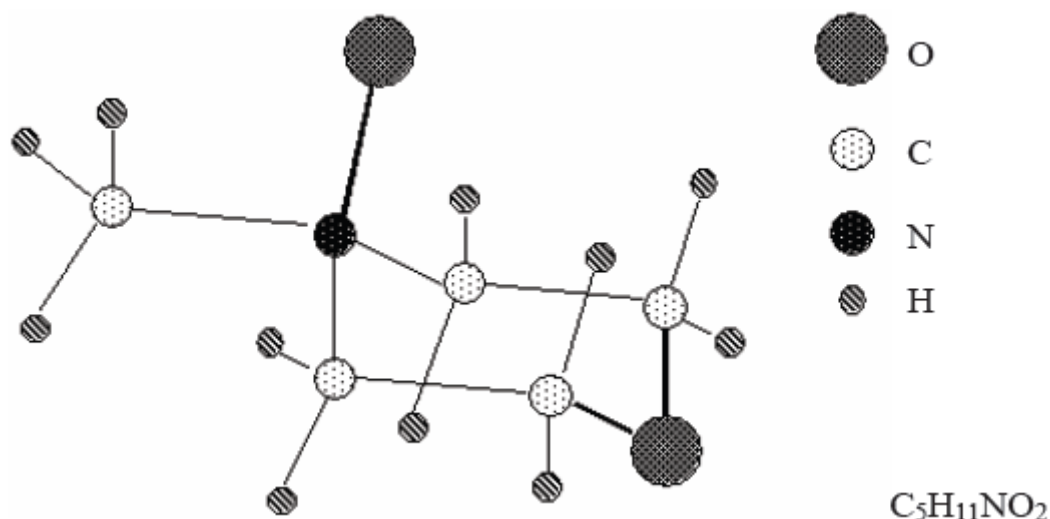
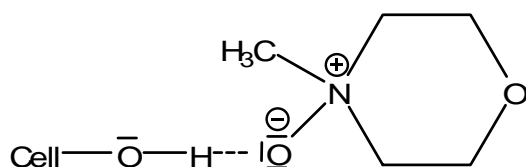


Figure 8 : Configuration de la molécule *N*-méthylmorpholine *N*-oxide (selon Maia et al. 1981)

Plus tard, les travaux de thèse de Navard 1981 puis Biganska 2002 ont confirmé l'existence d'un composé monohydraté ( $1H_2O$ -NMMO) et l'existence d'un composé à 2 molécules d'eau par molécule de NMMO ayant une température de fusion de  $40^\circ C$  et la possibilité de formation d'un autre composé hydraté, à 8 molécules d'eau par molécule de NMMO ayant une température de fusion de  $-45^\circ C$ .

La NMMO-eau (essentiellement son monohydrate) est à la base d'un procédé utilisé pour la fabrication de fibres de cellulose pour des applications textiles, nommé procédé lyocell (Fink et al. 2001, Abu Rous 2006 et 2007, Bang et al. 1999, Ducos et al. 2006, Mortimer et Peguy 1996, Zhang et al. 2001). Ce type de solvants dissout la cellulose avec un DP élevé, rapidement, à des températures de  $90^\circ C$  en obtenant une solution claire et filable. Selon Klemm et al. 1998, l'interaction entre la NMMO et la cellulose peut être interprétée comme la formation d'un complexe réseau d'hydrogène avec interaction ionique superposée (Figure 9).

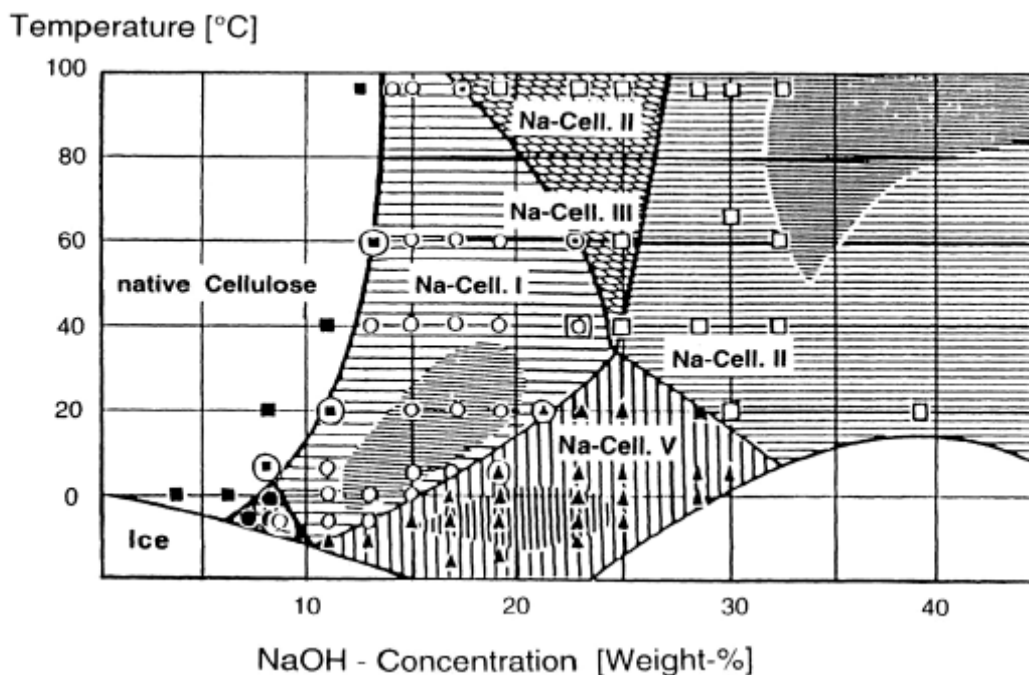


**Figure 9:** Formation d'un complexe de liaisons hydrogène grâce à l'interaction entre la NMMO et la cellulose (selon Klemm et al. 1998)

Les interactions solvant-cellulose sont seulement physiques, ce qui fait l'intérêt de la NMMO. Cependant, les travaux de Rosenau et ses collaborateurs [2001] ont montré qu'un nombre élevé de réactions secondaires parfois dangereuses et la production de produits de réactions avaient lieu.

#### Systèmes à base de NaOH-eau

Un autre système de solvant potentiellement intéressant pour sa non-toxicité et son faible coût est l'hydroxyde de sodium. Il est connu depuis longtemps que NaOH et la cellulose interagissent en présence d'eau. C'est le principe de la mercerisation qui permet de conférer à des fibres textiles naturelles des propriétés d'usage améliorées. Il y a une soixantaine d'année, une zone de concentration eau-NaOH et de température a été explorée lors du tracé du diagramme de phase eau-NaOH-cellulose et il a été possible de montrer que dans une zone sous forme de triangle sur la Figure 10, à des températures inférieures à 0°C et une concentration de NaOH inférieure à 10%, il y a dissolution de la cellulose.



**Figure 10:** Diagramme de phase du système cellulose/NaOH/eau, la cellulose étant des fibres naturelles de ramie [selon Sobue et al. 1939]

Dans les années 1980-1990, des chercheurs japonais ont étudié cette dissolution et tenté de préparer des fibres, mais ceci n'a pas débouché sur une industrialisation [Yamane et al. 1996a, b, c, Yamashiki et al. 1988, Kamide et al. 1984, Kamide et al. 1992, Matsui et al. 1995].

Roy et al (2001, 2003) et Egal et al. (2007) ont montré que l'addition de NaOH ne modifiait pas l'organisation de la cellulose avec l'eau mais qu'une couche d'hydrate nécessitant au moins quatre hydrates par AGU s'intercalait entre les chaînes de cellulose.

Davidson 1937 a montré que le ZnO permet au coton non modifié d'être dissout à -5°C, à un ratio ZnO/NaOH relativement élevé. Cet auteur a aussi étudié l'influence de ZnO sur la dissolution de cellulose dans l'hydroxyde de potassium (KOH). Dans la littérature, il est stipulé qu'en fonction de la concentration de NaOH, la dissolution de ZnO dans NaOH donne plusieurs hydroxydes de zinc. La détermination des composés formés entre NaOH et ZnO n'est pas facile et les conclusions diffèrent d'un article à l'autre. Mais la plupart des auteurs sont d'accord qu'à un pH élevé (~ 12), les principales espèces qui se forment sont  $Zn(OH)_3^-$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$  et  $Zn(OH)_6^{2-}$  [Dirkse et al. 1954, Ellis et Warwicker 1962].

Zhou et al. 2000, ont étudié l'influence de la composition du solvant NaOH/urée sur la dissolution de la cellulose. Ils ont conclu que les ratios optimaux de NaOH/urée/eau pour dissoudre la cellulose à 0°C sont 6/4/90 et 8/2/90. Selon eux, les solutions de cellulose dans ces solvants sont stables et ne forment pas un gel avec l'augmentation de la température.

Zhang et al. 2002 ont étudié l'influence de la thiourée sur la dissolution de la cellulose. Ils ont déterminé que la meilleure dissolution se produit lorsque la composition NaOH/thiourée/eau est 6/5/89. Les solutions de cellulose obtenues sont transparentes et incolores. Ce nouveau solvant de la cellulose est supérieur à la solution 6% NaOH / 4% urée/eau. En effet, pour un linter de coton avec un DP de 620, la solubilité dans le thiourée est 2 ou 3 fois supérieure à la solubilité dans l'urée et la viscosité intrinsèque est également plus élevée dans 6%NaOH / 5% thiourée que dans 6%NaOH/4%urée. Ils ont également conclu que la thiourée empêche l'auto-association des molécules de cellulose dans les solutions aqueuses de NaOH conduisant à l'amélioration de la solubilité de la cellulose.

Egal et al. 2008 ont analysé le système NaOH/urée/eau. Les travaux ont montré que le système binaire urée/eau forme un mélange eutectique à  $-11,4^{\circ}\text{C}$  composé de 8 molécules d'eau. Dans le système ternaire NaOH/urée/eau, l'urée et le NaOH n'interagissent, chacun formant son propre eutectique. Quand l'eau est en trop faible concentration pour former les deux eutectiques, NaOH attire l'eau au détriment de l'urée. Les interactions entre la cellulose avec NaOH sont exactement les mêmes avec ou sans urée, une explication du meilleur pouvoir solvant avec l'urée étant son pouvoir de lier l'eau libre et de stabiliser les liaisons NaOH-cellulose.

Malgré les progrès récents liés à l'utilisation d'additifs comme l'urée ou l'oxyde de zinc [Zhang et al. 2002, Zhou et al. 2000, 2002 et 2004, Weng et al. 2004, Egal et al. 2008], il n'existe toujours pas de production industrielle, les obstacles étant la faible concentration de cellulose et une gélification rapide.

#### Le système *N,N*-diméthylacetamide (DMA)/LiCl

Un autre solvant qui peut être utilisé pour l'éthérification et l'estérification de la cellulose dans des conditions homogènes est le système *N,N*-diméthylacetamide (DMA)/LiCl [Potthast et al. 2002, Dawsey et McCormick 1990, Matsumoto et al. 2001, McCormick et al. 1985, Nayak et al. 2008, Dupont et Harrison 2004, Ishii et al. 2008]. Après pré-activation de la cellulose, il est possible de dissoudre de la cellulose avec des fortes masses moléculaires sans détecter des résidus ou de dégradation de la chaîne [Heinze et Liebert 2001].

#### Le système DMSO/TBAF

Un solvant de la cellulose intéressant pour effectuer des réactions chimiques est le mélange de DMSO (diméthyle sulfoxide) avec le TBAF (fluorure de tétra-butyle-ammonium tri-hydraté). Comme montré récemment par [Heinze et Liebert 2001, Köhler et Heinze 2007, Ass et al. 2004] ce système est un bon milieu pour la fonctionnalisation homogène de la cellulose. Par l'ajustement de la température et de la concentration, ce système est capable de dissoudre la cellulose avec un haut degré de polymérisation (au minimum 650) sans aucun prétraitement.

#### Les liquides ioniques

Enfin, une nouvelle classe de solvants est apparue ces dernières années, les liquides ioniques. Découverts par Rogers et al. [Swatloski et al. 2002] il y a une dizaine d'années, c'est le type de solvants de la cellulose le plus étudié actuellement [El. Seoud et al. 2007, Zhang et al. 2005,

Heinze et al. 2005, Turner et al. 2004, Cuissinat et al. 2008, Kosan et al. 2008, Gericke et al. 2009]. Il permet de dissoudre sans dégradation de fortes concentration de cellulose (jusqu'à 20%) de haut degré de polymérisation (supérieur à 600). Les liquides ioniques les plus utilisés sont les 1-butyl-3-méthylimidazolium chloride (BMIMCl) et 1-ethyl-3-méthylimidazolium acetate (EMIMAc).

### II.1.2 Systèmes de solvants dérivatisants

En comparaison avec les systèmes de solvants non-dérivatisants, où les interactions chimiques entre la cellulose et le solvant ne sont pas bien définies, les systèmes dérivatisants sont plutôt bien définis et bien compris. Des exemples de systèmes dérivatisants et leur efficacité sont donnés dans le tableau 1 [Klemm et al. 1998].

Système	Dérivés formé
$\text{H}_3\text{PO}_4 (> 85\%) / \text{H}_2\text{O}$	Cell – O – $\text{PO}_3\text{H}_2$
$\text{HCOOH} / \text{ZnCl}_2$	Cell – O – (O)CH
$\text{CF}_3\text{COOH} / \text{CF}_3(\text{CO})_2\text{O}$	Cell – O – (O)CCF <sub>3</sub>
$\text{N}_2\text{O}_4 / \text{DMF}$	Cell – O – N=O
$\text{Me}_3\text{SiCl} / \text{pyridine}$	Cell – O – SiMe <sub>3</sub>
$(\text{CH}_2\text{O})_3 / \text{DMSO}$	Cell – O – CH <sub>2</sub> OH
$\text{CCl}_3\text{CHO} / \text{DMSO} / \text{TEA}$	Cell – O – CH(OH) – CCl <sub>3</sub>
$\text{CS}_2 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$	Cell – O – C – (S) – SNa

**Tableau 1:** Exemple de systèmes dérivatisants aqueux et non-aqueux et systèmes solubilisants pour la cellulose

Les trois systèmes acides, c'est à dire d'acide formique concentré en présence de  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comme catalyseur, l'acide trifluoroacétique et  $\text{N}_2\text{O}_4 / \text{DMF}$  sont capables de dissoudre la cellulose, même de haut DP, qui s'accompagne, toutefois, par la dégradation hydrolytique de la chaîne plus ou moins sévères. Par conséquent, l'acide trifluoroacétique est fréquemment utilisé pour dissoudre simultanément et hydrolyser des échantillons de cellulose. Ces produits sont donc capables de dissoudre la cellulose mais ont la conséquence fâcheuse de produire une dégradation hydrolytique de la chaîne de cellulose.

### II.1.2 Système Viscose

Bien que ce système ne soit pas un solvant au sens normal du terme puisque la dissolution s'effectue avec un dérivé de la cellulose, nous allons décrire ce procédé car nous l'utiliserons dans le cadre de ce travail (Chapitre III).

Basés sur la réaction entre la cellulose et le NaOH, Cross, Bevan and Beadle 1891 ont mis au point le procédé viscose.

#### - Formation de la pâte de viscose

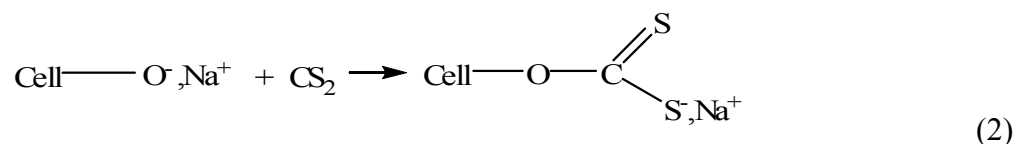
La cellulose préparée soit à partir des fibres de bois ou bien moins commun des fibres de coton est traitée avec 18-20% d'hydroxyde de sodium dans l'eau entre 18 et 25°C afin de transformer la cellulose en alcali cellulose (réaction 1).



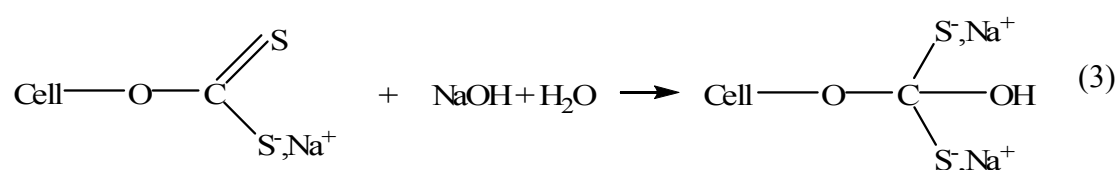
#### - Obtention d'alcali cellulose

Dans ces conditions les fibres de cellulose sont gonflées et donc la structure devient plus accessible pour les solvants. Ensuite, l'alcali cellulose est laissée vieillir sous des conditions contrôlées de temps et température (entre 18 et 30°C) afin d'obtenir la cellulose avec un degré de polymérisation souhaitée. La masse moléculaire obtenue détermine la viscosité de la solution de viscose.

Après cette étape de fabrication, le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) est ajouté à la solution d'alcali cellulose afin de réagir avec les groupements hydroxyles et donner la réaction de xanthation (2). Le produit qui en résulte est appelé xanthate de cellulose.



Dans une troisième étape le xanthate de cellulose est dissout dans l'hydroxyde de sodium (2%NaOH) et sous la forme d'une solution visqueuse appelée "viscose" (réaction 3).





*- Cas de la fabrication des éponges : ajout des fibres de renfort et des agents porophores*

Afin d'améliorer les propriétés finales d'éponges, des fibres de renfort sont ajoutées à la solution de viscose. Les fibres sont des longues fibres comme le coton, les fibres de lin ou des fibres de bois avec un haut DP. Les fibres de renfort sont d'abord introduites dans l'eau ou une solution d'hydroxyde de sodium et ensuite mixées avec la solution de viscose dans un état humide. Ce système est ensuite soumis à une étape de vieillissement afin d'améliorer l'adhésion et l'homogénéisation. Après le vieillissement, une grande quantité de cristaux de sulfate de sodium déca-hydraté est ajoutée à la solution (3 à 4 fois le poids total de la viscose/fibres de renfort). L'utilisation de ces cristaux est nécessaire afin d'obtenir la structure poreuse des éponges après l'élimination des cristaux par fusion.

*- Mise en forme*

La viscose est mise en forme par filage ou filmage. Dans le cas des éponges, le système viscose/fibres de renfort/cristaux de sel porophore est mise en forme par coulage dans des moules.

*- Coagulation/régénération*

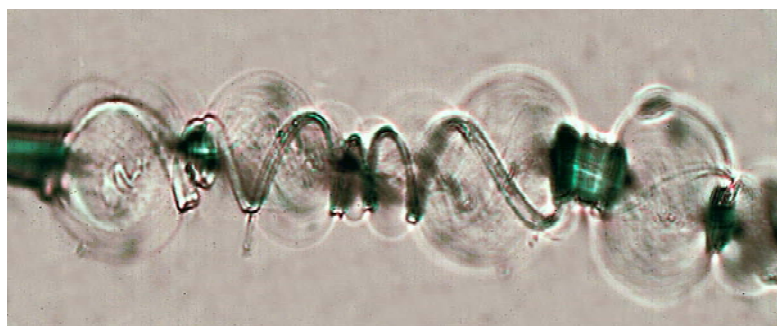
La régénération de la cellulose s'effectue dans un bain d'acide dilué ou de sulfate de sodium, ou par chauffage où le disulfure de soufre et d'autres composantes sont libérés. Lors de la fabrication des éponges, deux méthodes peuvent être utilisées. La méthode appelée « coagulation par vapeurs » qui consiste à dans l'immersion des moules dans une solution aqueuse de sulfate de sodium chauffée de manière progressive à 100°C. Ceci est effectué pendant approximativement huit heures. La deuxième méthode est appelée « coagulation électrique ». Celle-ci consiste à appliquer une tension comprise entre 20 et 120 V entre les parois du moule. Le chauffage par effet Joule est effectué jusqu'à ébullition. La coagulation a lieu pendant environ trois heures.

### **3.2 Mécanismes de gonflement et dissolution**

En raison de leur structure complexe et multi-échelle, les mécanismes de gonflement et de dissolution des fibres de cellulose ne sont pas homogènes le long d'une fibre de cellulose

native. Comme nous le verrons, plusieurs propositions ont été faites pour expliquer le gonflement et la dissolution non homogène des fibres de cellulose et de certains dérivés de la cellulose. Ce phénomène est en rapport avec la source de provenance des fibres, mais aussi avec la qualité du solvant.

L'effet le plus spectaculaire de la dissolution et gonflement de la fibre de cellulose est le phénomène de ballonnement. Le gonflement peut avoir lieu dans certaines zones le long des fibres. Ce gonflement localisé donne l'impression d'avoir des ballons qui augmentent en taille comme le montre la Figure 11. Ce gonflement hétérogène a été observé il y a longtemps, d'abord par Nägeli en 1864, puis par Pennetier en 1883, Fleming et Thaysen en 1919, Marsh et al. en 1941, Hock en 1950 ou bien Rollins en 1954 et Tripp en 1952.



**Figure 11** : Formation des ballons dans le coton gonflé par une solution NMMO-eau (photo Le Moigne)

En 1954 Ott et Al. ont proposé une explication pour ce phénomène. Selon ces auteurs quand la fibre de coton sont mises en contact avec un agent gonflant l'expansion radiale de la cellulose dans la paroi secondaire fait éclater la paroi primaire. Avec cette expansion, la paroi primaire se roule autour de la cellulose gonflée de manière à former ces anneaux ou spirales empêchant ainsi l'expansion uniforme de la fibre et formant des ballons.

Les régions impliquées dans le ballonnement ont été étudiées récemment par Cuissinat et Navard 2006a et b. Ils ont montré que trois zones peuvent être identifiées au cours du gonflement et dissolution : la membrane, l'intérieur du ballon et les sections non-gonflées. Ces mêmes auteurs ont pu montrer en se basant sur des études antérieures [Chanzy et al. 1983] que pour différentes concentrations d'eau en combinaison avec NMMO à 90°C, quatre types de gonflement et dissolution peuvent avoir lieu : une dissolution par fragmentation (au

dessous de 17% d'eau), une dissolution par ballonnement (entre 18 et 24% d'eau), un gonflement par ballonnement, sans dissolution complète (entre 25 et 30% d'eau) et finalement un gonflement homogène et pas de dissolution (au dessus de 35% d'eau).

Plus tard, Le Moigne et al. 2008b ont montré qu'il y a un gradient dans la capacité de dissolution de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre. Ces auteurs ont identifié les mécanismes spécifiques pour chaque partie de la fibre selon le type de solvant [Figure 12]. Ainsi pour des bons solvants la dissolution a lieu uniquement par fragmentation et pour les solvants de qualité modérée la dissolution a lieu par une fragmentation de la paroi S2, ensuite un gonflement par ballonnement de la paroi S1 et une dissolution lente de l'extérieur (paroi primaire).

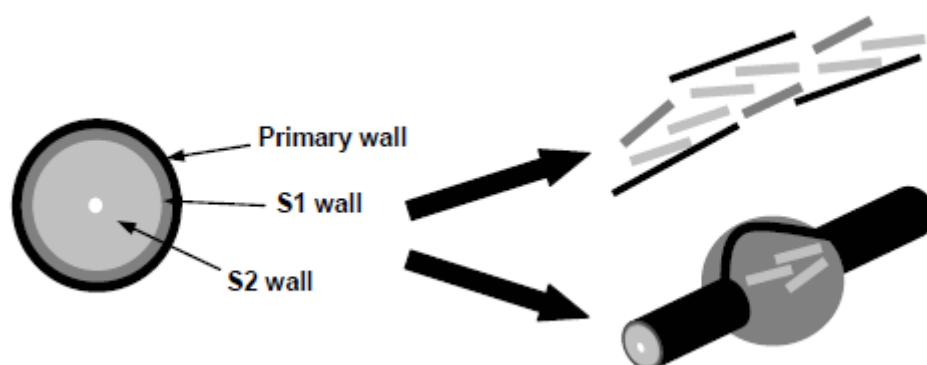


Figure 12 : Représentation schématique du comportement des parois S1 et S2 dans des solvant de bonne qualité (NMMO-16%eau) et dans des solvant de qualité modérée (NMMO-20% d'eau) – d'après la thèse de N. Le Moigne 2008b

#### 4. Extraction de la cellulose

La fabrication de produits à base de cellulose consiste dans une première étape à extraire les fibres de cellulose de la biomasse. Dans le cas de la biomasse ligneuse, la plus utilisée, toutes les méthodes ont pour but de décroître la quantité de lignine, d'hémicellulose et des autres composantes afin d'obtenir de la cellulose avec une pureté contrôlée. En fonction de la source de cellulose, les fibres de cellulose présentent une morphologie et des caractéristiques

optiques et mécaniques variées. Selon la technique d'extraction, plusieurs types de cellulose peuvent être obtenus [Chêne et al., 1967] :

- les pâtes de cellulose mécaniques : ces pâtes sont obtenues par l'extraction à partir des bois résineux qui possèdent des fibres longues (3-4 nm). Les étapes principales sont le défibrage mécanique (qui peut être facilité par un prétraitement à la vapeur ou par l'ajout des produits chimiques) et le raffinage. Ce procédé consomme peu de produits chimiques mais il présente l'inconvénient d'une forte consommation d'énergie. La caractéristique principale de ces fibres est la préservation de toutes les composantes telles que la lignine, la cellulose et les hémicelluloses après le traitement. Ces pâtes sont en général utilisées pour la fabrication du papier journal, papier pour magazines et à moindre échelle pour le papier à usage sanitaire et domestique.
- les pâtes de cellulose chimiques : sont obtenues par la séparation des fibres par dissolution chimique de la lignine dans un réacteur de cuisson. On distingue principalement deux types de pâtes chimiques :
  - La pâte kraft obtenue à partir d'un procédé alcalin qui utilise une solution de soude et de sulfure de sodium. Ce procédé est le plus utilisé. Les caractéristiques de ces pâtes sont une bonne résistance mécanique et une bonne résistance à la déchirure, mais leur point faible est la difficulté de blanchiment, ce qui conduit à les utiliser majoritairement dans les emballages.
  - La pâte chimique au bisulfite obtenue par la cuisson dans une solution de bisulfite (ou monosulfite) et une base (ammonium, calcium, sodium). Ces pâtes possèdent des caractéristiques mécaniques en déchirure plus faibles que la pâte Kraft mais ont l'avantage d'être plus blanches. Pourtant pour des raisons environnementales, leur utilisation est limitée au papier très raffiné, aux ouates de cellulose et à la cellulose servant à la dérivation chimique.

## **5. Accessibilité de la cellulose**

Un paramètre important qui doit être pris en compte quand on parle de la cellulose et la fabrication des produits à base de cellulose est le terme d'accessibilité, car afin d'effectuer

une réaction ou une modification chimique les groupements réactifs de la cellulose doivent être facilement mis en contact avec un réactif ou un solvant.

Plusieurs équipes de recherche ont mentionnés dans leurs travaux le terme d'accessibilité, en se référant à la réactivité des groupements hydroxyles, la disponibilité de l'unité d'anhydroglucose, la taille des pores, des interstices interfibrillaires et des cavités, la surface interne accessible, la structure fine et l'arrangement des molécules de cellulose dans cristallites élémentaires [Klemm et al. 1998, Köpcke et al. 2008, Kvarnlöf 2007].

Nous allons détailler ci-dessous les différentes méthodes et approches liées à cette notion d'accessibilité.

## **5.1. Traitements chimiques**

Sous l'effet d'un agent gonflant, la surface active de la cellulose augmente conduisant à une augmentation de la disponibilité des groupements hydroxyles et à plus d'accessibilité aux solvants. Les traitements chimiques utilisés incluent souvent des solvants aqueux et non-aqueux, comme par exemple la mercerisation.

### **Fabrication des pâtes chimiques**

L'accessibilité de la cellulose est citée dans la fabrication des produits du papier, des fibres régénérées et la dérivatisation car afin d'effectuer une dissolution ou une modification de la cellulose, les chaînes doivent être accessibles à l'action du solvant. Le traitement subi par la cellulose lors de son extraction est un paramètre important qui conditionne son accessibilité.

Des études effectuées sur des pâtes chimiques en utilisant des méthodes comme l'angle de contact et la chromatographie de gaz en phase inverse ont montré que les pâtes chimiques ont une énergie libre plus grande en contraste avec les pâtes mécaniques où l'énergie libre est plus basse. Ceci représente un élément important si l'on considère que par l'augmentation de l'énergie libre de la surface des fibres, ceux-ci sont plus prédisposés à former des liaisons les unes avec les autres et obtenir ainsi du papier d'une meilleure qualité. Un autre avantage des pâtes chimiques est l'ouverture de la structure poreuse des fibres par l'élimination de la lignine dans l'état jamais séché qui augmente la flexibilité et la conformabilité des fibres.

## Le traitement de mercerisation

La mercerisation est un procédé chimique inventé par John Mercer en 1844 et qui consiste à traiter une étoffe de coton (cellulose) afin d'améliorer les caractéristiques physico-chimiques des fibres, comme de leur donner un aspect lustré.

La technique de Mercer rendait le tissu plus solide et plus réceptif aux teintures. Pourtant, malgré les avantages trouvés en utilisant la technique de Mercer (capacité augmentée d'absorption des colorants, accessibilité chimique augmentée, résistance mécanique améliorée, allongement augmenté), ce procédé a aussi un inconvénient: le rétrécissement du coton. Ainsi, plus tard, en 1889 Horace Lowe eut l'idée de maintenir le matériau sous tension pendant que la mercerisation avait lieu et en même temps d'appliquer un lavage plus contrôlé afin d'éliminer la soude. Depuis, la mercerisation est devenu un procédé fiable pour les textiles.

Pendant la mercerisation, les solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium agissent sur la structure de la cellulose en changeant la structure cristalline de cellulose I en cellulose II. Quand ceci est effectué il en résulte une variation de la longueur des fibres ainsi que de propriétés d'absorption. Un autre effet est le fait que le lumen des fibres de coton (la cavité centrale) est rempli presque entièrement avec de la soude ce qui fait que la fibre devient parfaitement cylindrique donnant ainsi une texture plus douce [Marsh 1941].

En fonction du type de cellulose utilisée (coton, ramie, lin, fil ou du tissu) différentes températures de traitement sont nécessaires. Les conditions le plus souvent utilisées sont pour des concentrations comprises entre 18-23% NaOH et des températures de 25-40°C et pendant quelques minutes (maximum trois minutes).

## Traitement Enzymatique

Le traitement enzymatique est une méthode utilisée de plus en plus aujourd'hui. Les classes d'enzymes qui sont impliquées dans la biodégradation de la cellulose dans la nature sont connues sous le nom de cellulases ou glucanases

Kvarnlöf 2007 a analysé l'effet des enzymes sur l'accessibilité des fibres de bois dissoutes avant la préparation de la viscose. Le travail décrit montre que les enzymes peuvent être

utilisées pour augmenter la réactivité de la cellulose et que ceci implique l'utilisation de moins de CS<sub>2</sub> et donc l'impact sur l'environnement est plus faible lors de la fabrication des produits par le procédé viscosé.

Kopcke et al. 2008, ont étudié les moyens pour augmenter la réactivité des fibres de bois telles que le bois de bouleau, les fibres kraft eucalyptus. Ils ont trouvés que l'accessibilité est améliorée par un traitement avec des endoglucanase. De plus, un élément important trouvé dans leurs études est le fait que le phénomène d'hornification (perte de la porosité réversible pendant le séchage) qui apparaît en général après un traitement alcalin ne semble plus avoir lieu.

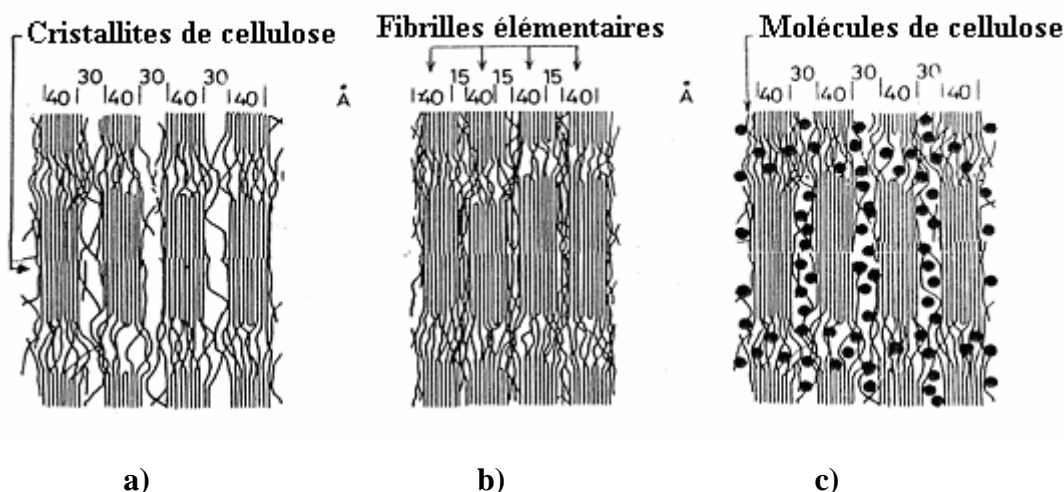
Le Moigne 2008a a analysé l'augmentation de l'accessibilité de la cellulose par l'action des enzymes sur la structure en couches qui compose la cellulose native. Dans son étude réalisée sur des fibres de bois il a montré une augmentation de l'accessibilité de la cellulose par l'action des enzymes. Il a conclu que des échantillons avec un DP haut (2000) peuvent être dissouts dans un solvant d'une mauvaise qualité tel que 8%NaOH avec eau.

### Accessibilité à l'état gonflé dans l'eau

Un autre facteur qui peut influencer l'accessibilité de la cellulose est son état gonflé par l'eau. nous avons mentionné plus tôt (**section II**) que deux types de gonflement caractérisent la cellulose, inter-cristalline et intra-cristalline. En considérant ces deux cas, le gonflement dans l'eau est un exemple de gonflement inter-cristallin de la cellulose. Il est donc considéré que l'eau pénètre uniquement dans les zones amorphes de la cellulose. Différentes techniques ont été développées afin de mesurer l'accessibilité des fibres de cellulose dans leur état humide [Krassig 1993].

Selon Hoyland et Field 1976, au moment où l'eau est en contact avec la cellulose, trois types d'eau doivent être distinguées, l'eau libre, l'eau liée capable de cristalliser et l'eau liée ne pouvant pas cristalliser. Une technique assez importante pour la mesure de l'accessibilité à l'état humide a été introduite par Aggebrandt et Samuelson 1969. Par des mesures d'exclusion de solutés, ils ont étudié la pénétration dans la cellulose des polymères solubles dans l'eau. Stone et Scallan 1968 ont pu montrer que la proportion de l'eau accessible dans les molécules de solutés décroît avec l'augmentation du diamètre moléculaire. Les mêmes auteurs ont montré qu'au séchage des échantillons de cellulose « jamais séchés » et de ceux re-humidifiés, les premiers ont une accessibilité à l'eau plus grande. De plus, ils ont montré que lors du

séchage un « effondrement » des pores se produit, comme indiqué par la diminution de la proportion des molécules accessibles à l'eau de dimensions moléculaires données. Cette perte irréversible de la porosité est généralement connue sous le nom d'hornification. Krassig 1996 a proposé un schéma pour décrire l'accessibilité pour les réactifs non-aqueux dans les fibres de cellulose séchées et qui n'ont pas été activées et gonflées. Les trois cas sont donnés de manière schématique dans la Figure 13.



**Figure 13** : Schéma de l'accessibilité pendant l'humidification et le séchage: a) ouverture par l'eau, des interstices fibrillaires b) fibres séchées c) fibres échangées avec le solvant (selon Krassig 1996)

Les trois cas expliquent l'augmentation de l'accessibilité par l'action de l'eau. Dans le cas « jamais séché » - cas a) l'eau ouvre des interstices inter-fibrillaires et augmente l'accessibilité des réactifs de bas volume moléculaire par des capillaires et pores localisés à la surface de la fibre. Quand les fibres sont séchées – cas b) elles deviennent accessibles uniquement à la surface extérieure, la réactivité de la fibre étant donnée dans ce cas uniquement par les groupements hydroxyles qui se trouvent à la surface. Pour le cas c), le gonflement avec eau ou d'autres liquides polaires ouvre les espaces inter-fibrillaires et les rend plus accessibles pour le milieu réactionnel introduit par l'échange du solvant.

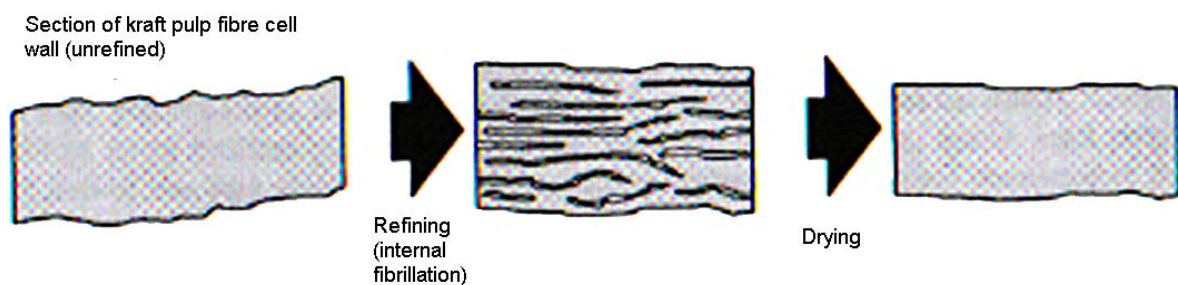


## 5.2 Hornification

Lorsque l'on parle de l'accessibilité, il est d'une importance majeure de parler du terme d'hornification, puisque ceci est ce qui se passe généralement quand les fibres de cellulose sont soumises au séchage induisant une perte des parties accessibles de la cellulose.

Le terme d'hornification a été introduit pour la première fois en 1944 par Jayme qui a exprimé le changement des propriétés des fibres de bois comme une conséquence du séchage et re-humidification sous le nom allemand de « Verhornung ». Ce mot a été initialement traduit en anglais comme « cornification ». C'est Minor en 1994 qui a changé le nom en hornification.

Plus tard, [Hubbe et al. 2007] ont défini l'hornification comme une réduction de la quantité d'eau dans les couches des fibres et la tendance pour que les fibres re-humidifiées soient plus rigides et moins conformables quand elles sont soumises au séchage ou à d'autres types de contraintes. Il est important de déterminer si ce phénomène a lieu pendant les procédés de fabrication compte tenu que son apparition change les caractéristiques du produit fini. Ces mêmes auteurs ont proposé une illustration générale des changements qui ont lieu dans les parois de la fibre de cellulose kraft et induisent une modification de la capacité de rétention d'eau de la fibre. Le schéma est représenté dans la Figure 14.



**Figure 14:** Illustration schématique du cycle de séchage et la fermeture des pores pendant le raffinage et le séchage des fibres kraft (selon Hubbe et al. 2007)

Beaucoup de techniques ont été développées afin de quantifier l'hornification. La plus commune et la plus utilisée est la mesure de la valeur de la rétention d'eau (water retention value – WRV) développée pour la première fois par Weise en 1998.

Laivins et Scallan 1993 ont introduit le concept du point de saturation de la fibre comme le contenu critique en eau auquel a lieu l'hornification.

[Hubbe et al. 2007] ont rapportés que les pertes dans la WRV (perte de la porosité) ont lieu dans deux étapes. Dans une première étape une perte de la porosité pendant le séchage pour n'importe laquelle température et une deuxième étape quand la température est plus haute que 150°C. Cette perte dans la valeur de la rétention d'eau a été attribuée à la fermeture des pores.

### **5.3 Traitements physiques**

Selon Klemm et al. 1998, l'accessibilité peut être augmentée par des traitements mécaniques comme le déchiquetage ou le broyage conventionnel dans un broyeur à couteaux et le broyage dans un broyeur à boulets. Wormald et al. 1996 ont étudié les effets de broyeur à boulets suivi par cycles d'humidification et de séchage. Ils ont montré que suite au broyage la cristallinité de la cellulose décroît.

Les traitements aux ultrasons offrent également une augmentation de l'accessibilité sans dégradation importante de la chaîne. Par ces traitements il a été montré que la structure des fibres change et la valeur de rétention d'eau augmente avec le temps de traitement [Aimin et al. 2005].

L'accessibilité est également citée dans les traitements par irradiation. Par exemple l'irradiation à haute énergie par faisceau d'électrons permet d'améliorer l'accessibilité de la cellulose par une dégradation contrôlée de la chaîne de cellulose [Fischer et Goldberg 1985]. Une augmentation de la distribution uniforme de la longueur de la chaîne est observée et un changement dans la morphologie fibrillaire est obtenu, les systèmes de pores de la fibre offrant une meilleure accessibilité.

### **5.4 Méthodes de mesure de l'accessibilité**

Il est important de mentionner ici qu'ils existent plusieurs méthodes de détermination de l'accessibilité. Pourtant, en raison des différents paramètres qui doivent être considérés (la disponibilité de la surface "interne", la structure supramoléculaire, etc.) lors de la mesure de l'accessibilité il faut comparer les données obtenues par une même technique. Les techniques les plus utilisées sont la sorption des gaz et vapeurs, le gonflement avec des solvants et le changement des atomes d'hydrogène avec des atomes de deutérium par les groupements

hydroxyles des unités d'anhydroglucose (AGU) par l'interaction avec D<sub>2</sub>O. Le Tableau 2 donne un résumé des méthodes mentionnées par [Klemm et al. 1998].

Sorption des gaz et vapeurs
- Sorption de N <sub>2</sub> , Ar ou Kr
- Sorption de vapeurs d'eau (reprise en eau)
Interaction avec de systèmes liquides sans réaction chimique
- changement de dimensions ou de poids par gonflement dans l'eau ou des liquides organiques
- techniques d'exclusion de taille par mesure de l'absorption des molécules de taille définie des solutions aqueuses
Deutération aux groupements hydroxyles des unités d'anhydroglucose par interaction avec D <sub>2</sub> O
Dégradation chimique partielle ou conversion par
- éthanolyse des liaisons glucosidiques
- xanthation en dispersion
- estérification avec acide formique et trifluoroacétique
- oxydation avec N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in CCl <sub>4</sub>

**Tableau 2:** Vue d'ensemble des méthodes de détermination de l'accessibilité [Klemm et al. 1998]

Par des expériences de sorption avec des gaz inertes tels que l'azote et l'argon, les données obtenues correspondent à l'accessibilité de la surface "interne" des échantillons humides.

L'interaction de l'eau avec la cellulose est souvent utilisée aussi mais est limitée par le fait que l'eau peut pénétrer uniquement dans les régions amorphes.

Les propriétés textiles des fibres natives et régénérées sont déterminées par des mesures des vapeurs d'eau à des températures définies et humidité relative (reprise en eau).

L'échange des groupements hydroxyles par des atomes de deutérium est utilisé pour déterminer les parties amorphes de la structure de la cellulose. Ceci est effectué par spectroscopie RMN après que l'échantillon ait été en contact avec D<sub>2</sub>O.

D'autres propositions ont été effectuées afin de trouver des nouvelles méthodes pour déterminer l'accessibilité de la cellulose. Bertran et Dale 1986 ont essayé de mesurer l'accessibilité par analyse thermique (Differential Scanning Calorimetry). Malheureusement,

l'estimation que ceux-ci ont fait est liée uniquement à un paramètre, la cristallinité et n'est donc pas suffisante compte tenu que comme nous l'avons mentionné plutôt l'accessibilité dépend de plusieurs paramètres. D'autres méthodes ont été étudiées, comme par exemple l'utilisation de la viscosité intrinsèque du nitrate de cellulose ainsi que l'adsorption des colorants mais encore ces techniques ne sont pas suffisantes pour donner des informations additionnelles sur l'accessibilité de la cellulose [Marx-Frigini 1987].

## 6. Conclusions

L'état de l'art décrit dans ce chapitre donne quelques informations générales de la structure de la cellulose à partir de sa structure basique et jusqu'aux paramètres qui représentent un rôle majeur dans la modification et l'obtention des produits à base de cellulose. Ceci est important pour la compréhension et l'explication des phénomènes ayant lieu d'un point de vue chimique et physico-chimique lorsque la cellulose passe par les étapes nécessaires à la mise en forme (étapes de dissolution et de régénération).

L'analyse des données existantes décrivant la structure de la cellulose, ses propriétés chimiques, sa transformation et son accessibilité nous permet de tirer les conclusions suivantes:

- La cellulose est structurée à trois niveaux différents: moléculaire, supramoléculaire et macro-structurel. Tous contribuent à lui conférer ses propriétés particulières.
- Quatre types principaux de cellulose cristalline ont été identifiés. La cellulose I composées de deux allomorphes est la cellulose native et les autres sont obtenues par différents traitements physiques et chimiques..
- Plusieurs solvants ont été développés ces dernières années classés comme dérivatisants et non-dérivatisants, mais la structure des solvants dérivatisants est mieux comprise. Les solvants ceux non-dérivatisants les plus étudiés sont la NMMO-eau, la NaOH-eau et les liquides ioniques.
- Finalement, un facteur important à l'origine de la bonne qualité des produits préparés à partir de cellulose est l'accessibilité de la cellulose. Plusieurs méthodes existent permettant de mesurer cette accessibilité.

Généralement, des questions restent encore ouvertes en ce qui concerne la structure de la cellulose, son accessibilité et la fabrication des matériaux cellulosiques. Dans les chapitres suivants nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'accessibilité de la cellulose vue à travers des aspects liés au gonflement et la dissolution dans un état jamais séché, l'influence de l'état des fibres quand les fibres sont modifiées chimiquement, certains aspects liés au phénomène d'hornification et l'évolution de la cristallinité de la cellulose bactérienne au cours d'une irradiation.

## Références

Abu-Rous M, Ingolic E, Schuster KC Visualisation of the fibrillar and pore morphology of cellulosic fibres applying transmission electron microscopy. *Cellulose* 13:411–419, (2006)

Abu-Rous M, Varga K, Bechtold T, Schuster KC A new method to visualize and characterize the pore structure of Tencel (Lyocell) and other man-made cellulosic fibres using a fluorescent dye molecular probe. *J Appl Polym Sci* 106:2083–2091. (2007)

Aggrebrandt L. G et Samuelson O, Penetration of water-soluble polymers into cellulose fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 8 (6), 2801-2812, **1964**

Aimin T, Hongwei Z, Gang C, Guohui X, Wenzhi L, Influence of ultrasound treatment on accessibility and regioselective oxidation reactivity of cellulose, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 12, p. 467-472, **2005**

Ass B. A. P, Frollini E, Heinze T, Studies on the Homogeneous Acetylation of Cellulose in the Novel Solvent Dimethyl Sulfoxide/Tetrabutylammonium Fluoride Trihydrate (pages 1008–1013) *Macromol Biosci* **2004**, 4, 1008-1013

Atalla R. H., Vanderhart D.L. Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. *Science* **1984**, 223, p.283-284

Atalla R.H., Vanderhart D.L., The role of solid state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. *Solid State NMR* **1999**, 15, p.1-19

Bang Y. H, Lee S, Park J. B, Cho H. H, Effect of coagulation conditions on fine structure of regenerated cellulosic films made from cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide/H<sub>2</sub>O systems. *J Appl Polym Sci* 73:2681–2690, (1999)

Bertran M. S., Dale B., Determination of cellulose accessibility by differential scanning calorimetry, *Journal of Applied Polymer Science*, **1986**, vol. 32, no 3, p. 4241-4253

Biganska O, Etude physico-chimique des solutions de cellulose dans la N-méthymorpholine-N-oxide, Doctorat Science et Génie des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, **2002**

Blackwell J, Kolpak F. J., Gardner K. H., Structures of native and regenerated celluloses. ACS Symp. Ser., **1977**, 48, 42–55

Chanzy H, Nawrot S, Peguy A, Smith P, Phase behavior of the quasiternary system N-methylmorpholine-N-oxide, water, and cellulose *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* 20 (1982) 1909-1924

Chanzy, H.; Noe, P.; Paillet, M.; Smith, P. Swelling and dissolution of cellulose in amine oxide / water systems. J. Appl. Polym. Sci., **1983**, 37, 239

Chêne M, Drisch N, La cellulose, Presses Universitaires de France, 1967

Cuissinat C, Navard P, Heinze T. "Swelling and dissolution of cellulose, Part V: free floating cellulose derivatives fibres in aqueous systems and ionic liquid", *Cellulose*, 15(1) 75-80 (**2008**)

Cuissinat C. et Navard P. Swelling and dissolution of cellulose, Part I: free floating cotton and wood fibres in N-methylmorpholine-N-oxide – water mixtures. *Macromol. Symp.*, 244, 1–18, **2006a**

Cuissinat, C.; Navard P. Swelling and dissolution of cellulose, Part II: free floating cotton and wood fibres in NaOH water-additives systems. *Macromol. Symp.*, 244, 19–30, **2006b**

Davidson G. F., The dissolution of chemically modified cotton cellulose in alkaline solutions. Part III: In solutions of Sodium and Potassium hydroxyde containing dissolved Zinc, Béryllium and Aluminium oxides. *J. Text. Ind.* **1937**, 28, p.T27-44

Dawsey, T. R. et McCormick, C. L. "The lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose: a literature review". J. Macromol. Sci. –Rev. Macromol. Chem. Phys. **(1990)**. C30. 405-440.

Dirkse T. P., Postmus C., Vandenbosch J. R., Vandenbosch R, A study of alkaline solutions of zinc oxide. J. Am. Chem. Soc. **(1954)**, 76, p.6022-6024

Ducos F, Biganska O, Schuster KC, Navard P, Influence of the Lyocell fibre structure on their fibrillation. Cell Chem Technol 40(5):299–311, **(2006)**

Dupont A. L et Harrison G, Conformation and  $dn/dc$  determination of cellulose in *N,N*-dimethylacetamide containing lithium chloride, Carbohydrate Polymers, Volume 58, Issue 3, 25 November **2004**, Pages 233-243

Egal M, Structure and properties of cellulose/NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Sophia Antipolis **2006**

Egal M, Budtova T, Navard P, Structure of aqueous solutions of microcrystalline cellulose-sodium hydroxide below 0°C and the limit of cellulose dissolution. Biomacromolecules 8:2282–2287, **(2007)**

Egal M, Budtova T. et Navard P. "The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions", Cellulose, 15(3), 361-370 **(2008)**

El Seoud, O, Koschella, A, Fidale, L. C, Dorn, S, Heinze T, Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities *Biomacromolecules* **2007**, 8, 2629–2647.

Ellis K. C. et Warwicker J.O. A study of the crystal structure of cellulose I. J. Polym. Sci. **(1962)**, 56, p.339-357

Fink, H. P.; Weigel, P.; Purz, H. J.; Ganster, J. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1473–1524.



Fischer K., Goldberg W., Wilke M., *Lenzinger Ber.*, **1985**, vol. 85, p. 32-39

Flemming N. et Thaysen A. C. On the deterioration of cotton on wet storage. *Biochem. J.*, 14, 25–29, 1921, 14, 407–415, **1919**

Gagnaire D, Mancier D, Vincendon M *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition* 18 **1980** 13

Gericke M, Schlufte K, Liebert T, Heinze T, Budtova T, Rheological Properties of Cellulose/Ionic Liquid Solutions: From Dilute to Concentrated States, *Biomacromolecules*, **2009**, 10 (5), 1188-1194

Heinze T., Liebert T., Unconventional methods in cellulose functionalization, *Progress in Polymer Science*, Volume 26, Number 9, **2001**, pp. 1689-1762(74)

Heinze, T.; Schwikal, K.; Barthel, S, Ionic Liquids as Reaction Medium in Cellulose Functionalization (pages 520–525) *Macromol. Biosci.* **2005**, 5, 520–525

Hock C. W, Degradation of cellulose as revealed microscopically. *Text. Res. J.*, 20, 141–151, **1950**

Hoyland R. W. et Field R, *Paper Technology*, 17(6), 216, **1976**

Hubbe Martin A., Venditti R. A., Orlando R. R., How fibers change in use, recycling, *Bioresources* **2007**, 2 (4), 739-788

Ishii D, Tatsumi D, Matsumoto T, Effect of solvent exchange on the supramolecular structure, the molecular mobility and the dissolution behavior of cellulose in LiCl/DMAc, *Carbohydrate Research*, Volume 343, Issue 5, 7 April **2008**, Pages 919-928

Kamide, K.; Okajima, K.; Matsui, T.; Kowsaka, K. *Polym. J.* **1984**, 12, 857.

Kamide, K.; Okajima, K.; Kowsaka, K. Polym. J. **1992**, 24, 71.

Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., Comprehensive cellulose chemistry: Volume 1, Fundamentals and analytical Methods. Weinheim: Wiley-VCH **1998**

Köhler, S. et Heinze, T. Macromol Biosci **2007**, New Solvents for Cellulose: Dimethyl Sulfoxide/Ammonium Fluorides 7, 307-314

Kolpak F. J. et Blackwell J., Determination of the structure of cellulose II. Macromolecules **1976**, 9, p.273-278

Köpcke V. – Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, department of Fibre and Polymer Technology, Division of Wood Chemistry and Pulp Technology, Stockholm, **2008**

Kosan, B.; Michels, C.; Meister, F. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids, *Cellulose*, 15, 59–66, **2008**

Krässig, H.A., Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity, Polymer Monographs, Gordon and Breach Science publisher, New York, vol 11, **1993**

Krässig H. A, Chapter 2 The fiber structure, Chapter 5, Effect of structure and morphology on accessibility and reactivity, In : M. B. Huglin., Gordon and Breach science publishers, Polymer Monographs Vol. 11, *Cellulose : Structure, Accessibility and Reactivity*, Amsterdam, **1996**

Kvarnlöf N., Activation of dissolving pulps prior to viscose preparation, PhD, Karlstad University, Faculty of Technology and Science **2007**

Laivins G. V., Scallan A. M., The mechanism of hornification of wood pulps”, *Products in papermaking: Trans. 10<sup>th</sup> Fund. Res. Symp., Oxford, Sept. 1993*, C. F. Baker (ed.), Pira International, Leatherhead, Surrey, UK, **1993**, 2, 1235-1259

Langan P., Nishiyama Y., Chanzy H. A revised structure and hydrogen bonding system in Cellulose II from a Neutron fiber diffraction analysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, p.9940-9946

Le Moigne N, Mécanismes de gonflement et dissolution des fibres de cellulose, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Sophia Antipolis **2008a**

Le Moigne, N.; Montes, E.; Pannetier, C.; Höfte, H.; Navard, P. Gradient in dissolution capacity of successively deposited cell wall layers in cotton fibres. *Macromolecular Symposia*, 262, 1, 65–71, **2008b**

Liang, C. Y. et Marchessault, R.H. Infrared spectra of crystalline polyssacharides. II. Native celluloses in the region from 640 to 1700 cm<sup>-1</sup>. *J. Polym. Sci.*, **1959**, 39, 269–278

Maï PT, Herzog-Cance M-H, Potier A, Potier J *Canadian Journal of Chemistry* 60 (**1982**) 2777

Maia E, Peguy A, Perez S, *Acta Crystallographica Acta Crystallographyca* B37 (**1981**) 1858

Maia E, Perez S, Cellulose organic solvents. II. The structure of N-methylmorpholine N-oxide 2.5H<sub>2</sub>O *Acta Crystallographica B38* (**1982**) 849

Marks-Figini M., Evaluation of the accessibility of celluloses by the intrinsic viscosity ratio, *Polymer (Bulletin)*, **1987**, vol. 17, no 3, p. 225-229

Marsh, J. T. The growth and structure of cotton, Mercerising. Chapman & Hall Ltd, London, **1941**

Matsumoto, T.; Tatsumi, D.; Tamai, N.; Takaki, T. Solution properties of celluloses from different biological origins in LiCl · DMAc *Cellulose* **2001**, 8, 275–282.

Matsui T, Sano T, Yamane C, Kamide K, Okajima K Structure and morphology of cellulose films coagulated from novel cellulose/aqueous sodium-hydroxide solutions by using aqueous

sulfuric-acid with various concentrations. Polym J 27:797–812. doi:10.1295/polymj.27.797, (1995)

McCormick C. L., Callais P. A. et Hutchinson Jr. B. H., Solution studies of cellulose in lithium chloride and N,N-dimethylacetamide, Macromolecules 18, 2394–2401 (1985).

Mercer J., The Editors of "Dyer and Calico Printer". Mercerisation: a practical and historical manual. Vol.I. London: Heywood and company LTD (1903), 240p

Minor J. L., "Hornification - its origin and meaning", *Prog. Paper Recycling* 1994, 3 (2), 93-95

Mortimer S. A. et Peguy A. Methods for reducing the tendency of Lyocell fibers to fibrillate. J Appl Polym Sci 60:305–316, 1996.

Nageli, C. Über den inneren Bau der vegetabilischen Zellmembranen, Sitzber. Bay. Akad. Wiss. München, 1, 282–323, 2, 114–171, 1864

Navard P et Haudin J-M, Etude thermique de la N-methylmorpholine N-oxyde et de sa complexation avec l'eau *Journal of Thermal Analysis* 22 (1981) 107

Nawrot S, Aspects fondamentaux et appliqués du système NMMO/eau/cellulose, Thèse de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1982)

Nayak J, Chen Y, et Kim J, Removal of impurities from cellulose films after their regeneration from cellulose dissolved in DMAc/LiCl solvent system, Ind. Eng. Chem. Res. 47, 1702–1706, 2008

Ott E.; Spurlin, H. M.; Grafflin, M. W. Cellulose and cellulose derivatives (Part 1), Interscience Publisher, New York, 1954

Pennetier G., Note micrographique sur les alterations du cotton, Bull. Soc. Ind. Rouen, 11, 235–237, 1883

Potthast A, , Rosenau T, Buchner R, Röder T, Ebner G,, Sixta H, Kosma P, The cellulose solvent system N,N-Dimethylacetamide / Lithium chloride revisited: The effect of water on physicochemical properties and chemical stability. *Cellulose*, **2002** (9) 41-53

Rollins, M. L.; Tripp, V. W. Optical and electron microscopic studies of cotton fiber structure. *Text. Res. J.*, **1954**, 24, 345–357

Rosenau T, Potthast A, Sixta H, Kosma P, The chemistry of side reactions and by product formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process), *Progress in Polymer Science* Volume 26, Issue 9, November **2001**, Pages 1763-1837

Roy C, Budtova T, Navard P, Bedue O Structure of cellulose-soda solutions at low temperatures. *Biomacromolecules* 2:687–694, (**2001**)

Roy C, Budtova T., Navard P, Rheological properties and gelation of aqueous cellulose-NaOH solutions. *Biomacromolecules* 4:259–264, (**2003**)

Sarko A. et Muggli R. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. III Valonia cellulose and cellulose II. *Macromolecules* **1974**, 7, p.486-494

Sobue H, Kiessig H, Hess K. The cellulose-sodium hydroxide-water system as a function of the temperature. *Z. Physik. Chem. B* **1939**, 43, p.309-328

Stipanovich A. J. et, Sarko A. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 6. Molecular and crystal structure of regenerated cellulose II. *Macromolecules* **1976**, 9, p.851-857

Stone J. E. et Scallan A. M, A structural model for the cell wall of water swollen wood pulp fibers based on their accessibility to macromolecules, *Cellulose Chem Technol*, 2(3), 343-358, **1968**

Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D., Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974–4975.

Tripp V. W.; Rollins, M. L. Morphology and chemical composition of certain components of cotton fiber cell wall. *Anal. Chem.*, *24*, 1721–1728, **1952**

Turner, M. B.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Production of Bioactive Cellulose Films Reconstituted from Ionic Liquids, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1379–1384

Warwicker, J. O.; Jeffries, R.; Colbran, R. L.; Robinson R. N. A Review of the Literature on the Effect of Caustic Soda and Other Swelling Agents on the Fine Structure of Cotton.

Shirley Institute Pamphlet 93, St Ann's Press, England, **1966**

Wormald P, Wickholm K, Larsson P. T, Iversen T, Conversions between ordered and disordered cellulose. Effects of mechanical treatment followed by cyclic wetting and drying, *Cellulose*, vol. 3, p. 141-152, **1996**

Weng L, Zhang L, Ruan D, Shi L, Xu J Thermal gelation of cellulose in a NaOH/thiourea aqueous solution. *Langmuir* 20(6):2086–2093, (**2004**)

Yamane C, Saito M, Okajima K Specification of alkali soluble pulp suitable for new cellulosic filament production. *Sen'I Gakkaishi* 52:318–324, **1996 a)**

Yamane C, Saito M, Okajima K Industrial preparation method of cellulose-alkali dope with high solubility. *Sen'I Gakkaishi* 52:310–317, **1996 b)**

Yamane C, Saito M, Okajima K New spinning process of cellulose filament production from alkali soluble cellulose dope-net process. *Sen'I Gakkaishi* 52:378–384, (**1996c**)

Yamashiki T, Kamide K, Okajima K, Kowsaka K, Matsui T, Fukase H Some characteristic features of dilute aqueous alkali solutions of specific alkali concentration (2.5 mol/l) which possess maximum solubility power against cellulose. *Polym J* 20:447–457, (**1988**)

Zhang Y, Shao H, Wu C, Hu X Formation and characterization of cellulose membranes from Nmethylmorpholine- N-oxide solution. *Macromol Biosci* 1:141–148, **(2001)**

Zhang L, Ruan D, Gao S Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/Thiourea aqueous solution. *J Polym Sci: Part B* 40:1521–1529, **(2002)**

Zhang H, Wu, J.; Zhang J. He J. 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride Room Temperature Ionic Liquid: A New and Powerful Nonderivatizing Solvent for Cellulose *Macromolecules* **2005**, 38, 8272–8277

Zhou J, Zhang L, Solubility of cellulose in NaOH/Urea aqueous solution. *Polym J* 32(10):866–870, **2000**

Zhou J, Zhang L, Cai J, Shu H Cellulose microporous membranes prepared from NaOH/urea aqueous solution. *J Membr Sci* 210:77–90, **(2002)**

Zhou J, Zhang L, Cai J Behavior of cellulose in NaOH/Urea aqueous solution characterized by light scattering and viscometry. *J Polym Sci: Part B* 42:347–353, **(2004)**

Zugenmaier P., Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Prog. Polym. Sci*, 26, p.1341-1417, **2001**





## **CHAPITRE II**

### **Influence de l'état d'hydratation sur le gonflement et la dissolution des fibres de cellulose**

## Résumé

Le gonflement et la dissolution des fibres de bois ont été analysés dans deux solvants aqueux, la *N*-méthylmorpholine *N*-oxyde (NMMO) et l'hydroxyde de sodium en mélange avec l'eau. Plusieurs cas ont été explorés: sur des fibres dans un état jamais séchées (juste après les opérations d'extraction et lavage à partir du bois) et en variant la quantité d'eau présente dans les fibres et dans les solvants. Nous avons montré que les fibres gonflent globalement de la même manière quand elles sont plongées dans le solvant NMMO – eau, quel que soit leur état (jamais séchées, partiellement séchées et séchées) sauf quand le solvant à 18% d'eau, où on observe des mécanismes de gonflement typiques des mauvais solvants, montrant que la présence d'eau dans la fibres n'est pas favorable à sa dissolution. Pour le solvant NaOH - eau, seules les fibres jamais séchées ont montré une évolution différente pour des concentrations en NaOH où les fibres ne se dissolvent pas quand elles sont séchées. Nous avons attribué cette différence à la structure plus ouverte des pores causée par l'état jamais séché qui permet aux hydrates de sodium de pénétrer à l'intérieur de la fibre, ce qu'ils ne peuvent pas faire quand les fibres sont séchées, avec une structure de pores moins ouverte.

## **1. Introduction**

La majorité des fibres de cellulose utilisées pour la préparation des solutions de cellulose proviennent du bois ou d'autres plantes. Mais en plus de la cellulose, d'autres produits coexistent avec celle-ci, comme par exemple les hémicelluloses ou la lignine qui peuvent affecter de manières diverses la fabrication des produits. Selon les applications, la cellulose est extraite avec des degrés de purification variés avant d'être dissoute. Cependant, en pratique ceci n'est généralement pas suffisant pour produire des solutions de cellulose de bonne qualité. En effet, il est nécessaire de passer par une étape dite d'activation de la cellulose avant que celle-ci soit dissoute. Le procédé d'activation agit en général sur les phénomènes considérés comme source de mauvaise solubilité tels que l'accessibilité limitée des pores, la longueur de la chaîne, la forte cristallinité, la présence des liaisons hydrogènes ou l'influence d'autres molécules comme les hémicelluloses ou la lignine [Klemm et al. 1998].

Lors de leur extraction à partir du bois, les fibres sont traitées avec différentes substances aqueuses. Les fibres de cellulose obtenues sont gonflées d'eau et sont dans un état dit « jamais séché ». Les fibres jamais séchées offrent l'avantage d'une plus grande flexibilité et conformabilité que les mêmes fibres à l'état séché. Plusieurs études réalisées sur des fibres dans un état jamais séché ont montré que celles-ci absorbent plus de substances chimiques (colorants, enzymes, amidon) que les fibres à l'état séché [Gerber et al. 1999, Brännvall 2007, Ibbett et al. 2007]. Il est connu que lors du séchage des fibres, les espaces remplis d'eau se ferment, permettant ainsi la consolidation irréversible de la structure cellulosique, par la formation des ponts d'hydrogène entre les chaînes polymériques [Kaenthong et al. 2005, Ibbett et al. 2007].

Compte tenu de la différence de structure et propriétés entre les fibres jamais séchées et séchées, ce que l'on souhaite analyser dans ce chapitre est l'influence de l'état d'hydratation sur le gonflement et la dissolution des fibres de cellulose. Plus précisément, nous allons analyser si le fait que les fibres de cellulose soient dans un état « jamais séché » (et donc gonflées par l'eau) avant d'être placées en contact avec un solvant, va augmenter ou décroître le pouvoir de dissolution, comparé aux fibres séchées. D'un côté, l'état jamais séché est un état qui devrait favoriser la pénétration du solvant en rendant accessibles les chaînes de cellulose. D'un autre côté, la présence de l'eau à l'intérieur des fibres change la qualité du solvant et dans la majorité des cas il la rend plus faible. A cette fin, nous avons

successivement analysé des fibres de bois jamais séchées dans deux solvants aqueux, les mélanges *N*-methyilmorpholine *N*-oxyde/eau and NaOH/eau en variant le contenu d'eau dans les fibres ainsi que dans les solutions.

Ce chapitre est structuré de la manière suivante : dans un premier temps nous allons présenter les matériaux et méthodes utilisées pour cette étude, la partie suivante est consacrée aux résultats et discussions et la dernière partie est dédiée aux conclusions.

Nous avons mis à la fin du chapitre une copie de l'article accepté pour publication dans la revue *Cellulose* où ce travail a été inclus.

## 2. Matériaux et Méthodes

### 2.1 Les échantillons de cellulose

Les fibres de bois dans un état jamais séché ont été fournies par Borregaard, Norvège. Les caractéristiques des échantillons sont données dans le *Tableau 1*. Nous allons appeler dans le texte les échantillons comme suit : Super Viscose Staple - S03, Nitro Cellulose - S05, Super Aceta - S06 et Blue Bear Ultra Ether - S07.

Echantillon	Blue Bear Ultra Ether (BBUE)	Super Aceta	Nitro Cellulose (NC)	Super Viscose Staple (SVS)
Viscosité intrinsèque (ml/g)	1700	900	750	620
Brillance ISO (%)	80	93	94	94
Solubilité alcaline S18 (%)	8	3.5	6	7.5
DP*	2610	1290	1060	830

**Tableau 1:** Caractéristiques des fibres de cellulose

La mesure de la viscosité et les caractéristiques des fibres ont été obtenues en utilisant la méthode standard (ISO)/TC6 (5351/1, 1762, 535). La viscosité intrinsèque a été mesurée en utilisant la méthode CuEn (DIN 54270) et les valeurs respectives des DP ont été obtenues en utilisant l'équation 1.

$$\overline{DP}^{0.905} = 0.75[\eta]_{CuEn} (cm^3 g^{-1}) \quad (1)$$

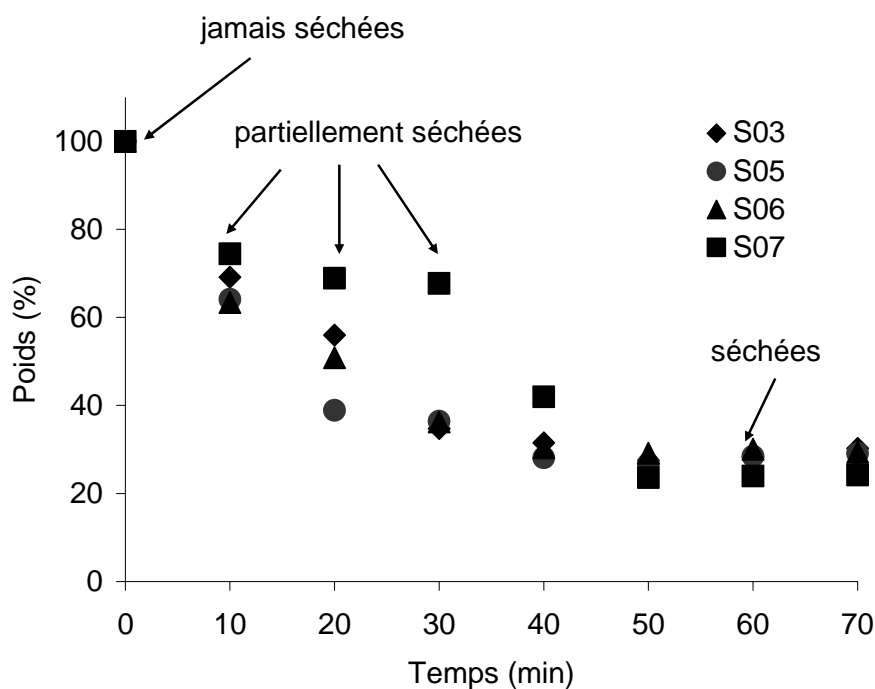
Les fibres de cellulose utilisées dans cette étude ont été extraites à partir du bois d'épicéa. Le procédé de cuisson appliqué est le procédé dit « sulfite ». Ce traitement consiste à utiliser différents sels d'acide sulfurique afin d'éliminer la lignine présente dans les copeaux de bois. La différence entre les échantillons est donnée par la sévérité de chaque traitement : des concentrations différentes de la solution de traitement ont été appliquées afin d'obtenir des

échantillons avec une proportion plus ou moins importante de la paroi primaire de la cellulose et des masses molaires moyennes différentes.

## *2.2 Procédures de séchage*

Afin d'analyser des fibres avec des quantités d'eau différentes, les échantillons ont été soumis à des étapes de séchage pendant des temps différents (de 0 à 70 minutes) dans une étuve à air à température constante (50°C). La quantité d'eau a été calculée en mesurant le poids des échantillons avant et après séchage. En fonction du temps de séchage, des échantillons avec des quantités différentes d'eau ont été obtenus, comme montré dans la Figure 1. On a ainsi pu obtenir des échantillons à l'état jamais séché, à l'état partiellement séché et à l'état séché. Il est connu que la cellulose est composée de trois différents types d'eau [Weise et al. 2006]. L'eau de type I correspond à l'eau libre, qui n'interagit pas avec le polymère. L'eau de type II, correspond à l'eau liée qui n'est pas liée fortement avec la cellulose et l'eau de type III correspond à l'eau liée qui est intimement (fortement) liée à la cellulose. La somme des types II et III représente l'eau liée.

Dans l'état jamais séché et partiellement séché (de 0 à 30 minutes de séchage) les échantillons contiennent toujours de l'eau liée mais aussi de l'eau libre, surtout pour les fibres jamais séchées. A l'état séché (après une heure de séchage), les échantillons contiennent uniquement l'eau liée [Maloney et al. 1998; Nakamura et al. 1981].



**Figure1:** Evolution du poids en fonction du temps pendant le séchage à 50°C

### 2.3 Les solvants

Deux types de solvants aqueux ont été utilisés: la *N*-méthylmorpholine *N*-oxyde/eau (NMMO) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) chacun mélangé avec de l'eau distillée.

Les mélanges à base de NMMO avec différentes quantités d'eau ont été préparés en rajoutant de l'eau distillée à la poudre de NMMO anhydre (fourni par Sigma Aldrich). Quatre concentrations d'eau ont été utilisées, respectivement 16%, 18%, 20% et 22% (en poids). Toutes les expériences de gonflement et dissolution ont été effectuées à 90°C. Les mélanges à base de NaOH ont été préparés en mélangeant de l'eau distillée avec NaOH (98% de pureté, fourni par Sigma Aldrich). Quatre mélanges différents ont été préparés avec des concentrations en NaOH de 5%, 6%, 8% et 10% en poids. Toutes les expériences avec NaOH ont été effectuées à -5°C.

## *2.4 Observations par microscopie optique*

Les observations par microscopie optique ont été effectuées après avoir placé les fibres de cellulose en contact avec le solvant entre deux lames de verre. Le solvant a été mis en contact avec les fibres par forces capillaires à l'aide d'une pipette. Aucune agitation n'a été appliquée au système. Les mécanismes de gonflement et dissolution ont été analysés en mode de transmission en utilisant un microscope optique Metalux 3 (Leitz) équipé d'une platine chauffante/refroidissante Linkam TMS 91. Les images ont été obtenues en utilisant une camera 3-CCD à haute résolution (1360x1024 pixels) JVC KY-F75U. Les images ont été extraites après l'enregistrement à l'aide de logiciel Replay 5.3.0 et compilation des données à l'aide du logiciel Archimed 5.5.1, instruments de Microvision.

## **3. Résultats et discussions**

La dissolution de la cellulose peut-être analysée par différentes méthodes complémentaires comme par exemple la diffusion de la lumière ou la Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) ou en mesurant les cinétiques de dissolution. Une méthode intéressante appliqué aux fibres de cellulose est d'observer par microscopie optique comment se produit la dissolution. Avec des solvants de très bonne qualité, les fibres se désintègrent sous la forme des fragments dans un temps court, suivi par la dissolution de tous les fragments [Cuissinat et Navard, 2006b]. C'est le cas du solvant NMMO-eau avec 16% d'eau. Quand la qualité du solvant est réduite (NMMO-eau avec 20-22% eau), la paroi primaire de la cellulose si présente ne se dissout pas facilement. Tout d'abord, ce sont les zones intérieures des fibres qui sont dissoutes [Le Moigne et al. 2008] et la fibre adopte une morphologie de ballon. Avec le temps, toute la fibre se dissout. Pour des solvants d'une moins bonne qualité, une morphologie de ballonnement est observée avec de la cellulose dissoute à l'intérieur, mais cette fois-ci il n'y a plus une dissolution complète et la fibre reste dans l'état de ballonnement. C'est le cas de NaOH-eau, avec des concentrations de 7,6% NaOH à des températures de -5°C [Cuissinat et Navard 2006b]. Avec une diminution de la qualité du solvant, la fibre gonfle très peu de manière homogène et sans dissolution. Cette description des mécanismes observés en fonction de la qualité du solvant a un caractère très général pour les fibres de cellulose en provenance



de différentes sources et même pour des dérivés cellulosiques préparés de manière hétérogène [Cuissinat et Navard 2008; Cuissinat et al. 2008].

Ce que l'on va étudier dans ce chapitre est l'influence de l'état de hydratation sur la fibre et plus particulièrement sur le caractère jamais séché de ces fibres. L'effet principal qui est attendu dans cette étude vient de l'état jamais séché dans lequel les fibres présentent une structure plus ouverte. Comme mentionné dans la partie introductive de ce chapitre, les substances chimiques pénètrent plus facilement dans la fibre quand celle-ci est dans un état jamais séché. La question à laquelle nous allons tenter de répondre est si l'état jamais séché favorise ou non la réactivité en augmentant ou bien en réduisant le pouvoir de gonflement et dissolution pour ces deux solvants.

### *3.1 Gonflement et dissolution dans NMMO-eau*

Dans les mélanges NMMO-eau dans la gamme de concentrations [16-22%], les fibres de cellulose séchées montrent deux mécanismes de réaction au solvant: une fragmentation suivi par une dissolution pour des concentrations de 16%-18% en eau et un ballonnement suivi par dissolution pour des concentrations de 20-22% en eau. Ceci est montré dans le Tableau 2 pour le cas « S » (les fibres séchées).

Le solvant NMMO-eau avec une concentration de 16%-18% en eau est un solvant de bonne qualité pour tous les quatre types de cellulose analysés, ceci étant déduit en observant un mécanisme de fragmentation, tandis que pour NMMO avec 20-22% en eau le mécanisme observé est le ballonnement, caractéristique des solvants de moins bonne qualité.

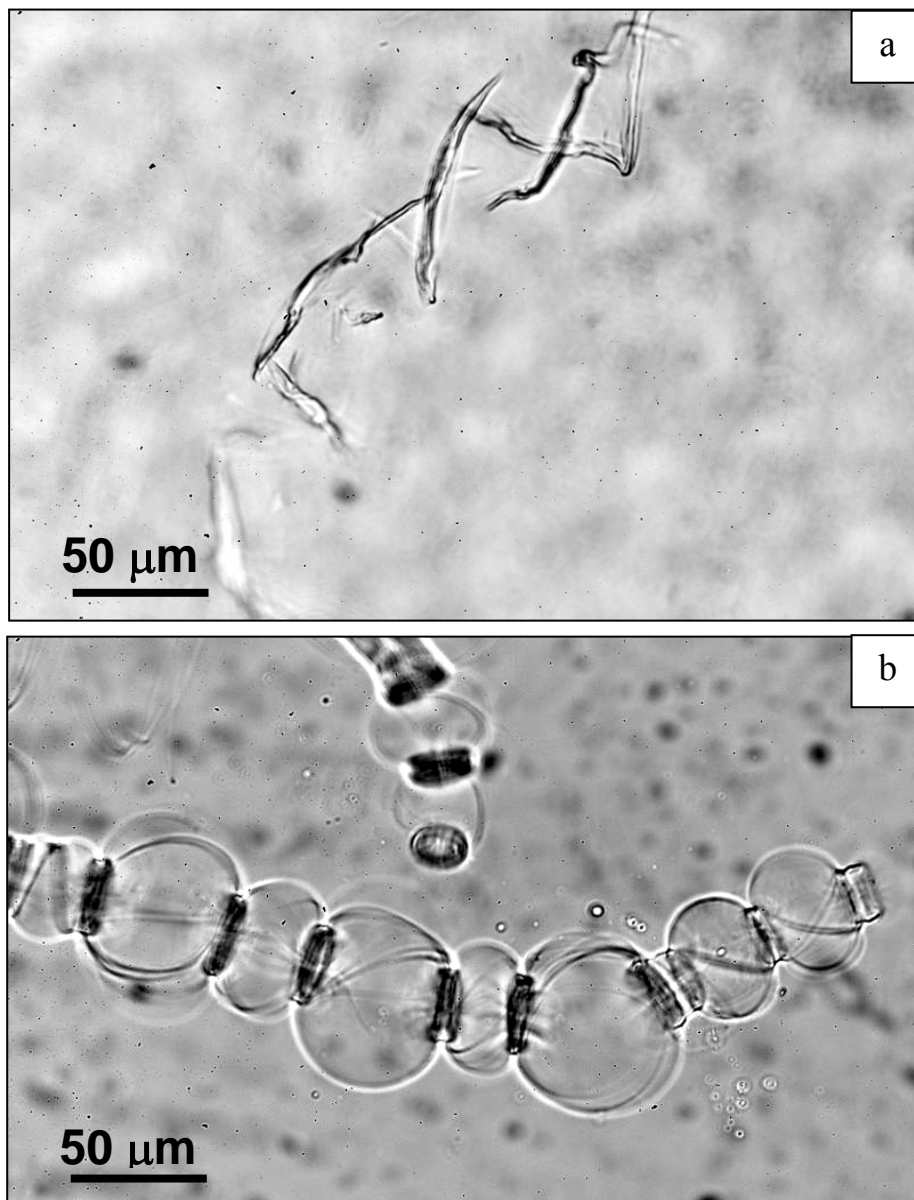
A 16%eau-NMMO, il n'y a pas de différence de mécanisme entre les états partiellement séché ou jamais séché, la fragmentation étant toujours le phénomène observé pour les échantillons analysés. Les observations faites pour les fibres partiellement séchées et jamais séchées avec NMMO-20-22% en eau montrent que le mécanisme de dissolution n'a pas été influencé par la présence d'eau autour et à l'intérieur des fibres, le phénomène observé étant toujours le ballonnement suivi par dissolution.

Un effet de la présence d'eau autour et à l'intérieur des fibres est visible pour les concentrations "intermédiaires" c'est à dire à la limite entre les solvants de bonne qualité et de qualité réduite. Il s'agit du solvant NMMO-18%eau, cas où les deux phénomènes de fragmentation et ballonnement ont été observés pour les fibres partiellement et jamais séchées. Dans l'état jamais séché, certaines fibres sont dissoutes par ballonnement (S06 et

S07) et d'autres par ballonnement ou par fragmentation, cas de S03 et S05. Pour ce cas de figure est donc observé une transition du phénomène de dissolution par fragmentation pour les fibres séchées au phénomène de dissolution par ballonnement pour les fibres jamais-séchées. Les deux phénomènes observés sont illustrés dans la figure 2a et 2b. Il est important de noter ici la différence de comportement entre les fibres jamais séchées S07 en comparaison avec les deux autres échantillons. Ceci illustre l'influence de la sévérité du prétraitement appliqué (dans ce cas sulfite). La plus grande viscosité intrinsèque des fibres S07 correspond à la plus faible dégradation des parois cellulosiques en comparaison avec les autres fibres de cellulose. Ceci explique les différents phénomènes de dissolution observés pour les deux catégories de fibres.

Fibre	DP	NMMO—16%eau	NMMO-18%eau	NMMO-20%eau	NMMO-22%eau
S03	828	JS: frag & disso S: frag & disso	JS : ball or frag & disso PS : ball or frag & disso S : frag & disso	JS : ball & disso PS : ball & disso S : ball & disso	JS: ball & disso PS : ball & disso S : ball & disso
S05	1059	JS: frag & disso S: frag & disso	JS : ball or frag & disso PS : ball or frag & disso S : frag & disso	JS : ball & disso PS : ball & disso S : ball & disso	JS: ball & disso PS : ball & disso S : ball & disso
S06	1294	JS: frag & disso S: frag & disso	JS: ball or frag & disso PS : ball or frag & disso S : frag & disso	JS: ball & disso PS : ball & disso S : ball & disso	JS: ball & disso PS : ball & disso S : ball & disso
S07	2606	JS: frag & disso S: frag & disso	JS: ball & disso PS : ball or frag & disso S : frag & disso	JS: ball & disso PS : ball & disso S : ball & disso	JS: ball & disso PS : ball & disso S : ball & disso

**Tableau 2:** Résumé des mécanismes responsables de la dissolution des fibres dans NMMO avec eau – JS fait référence à l'état jamais séché, PS à l'état partiellement séché et S à l'état complètement séc. , “ball” est le phénomène de ballonnement, “frag” est le phénomène de fragmentation, et “disso” est la dissolution.



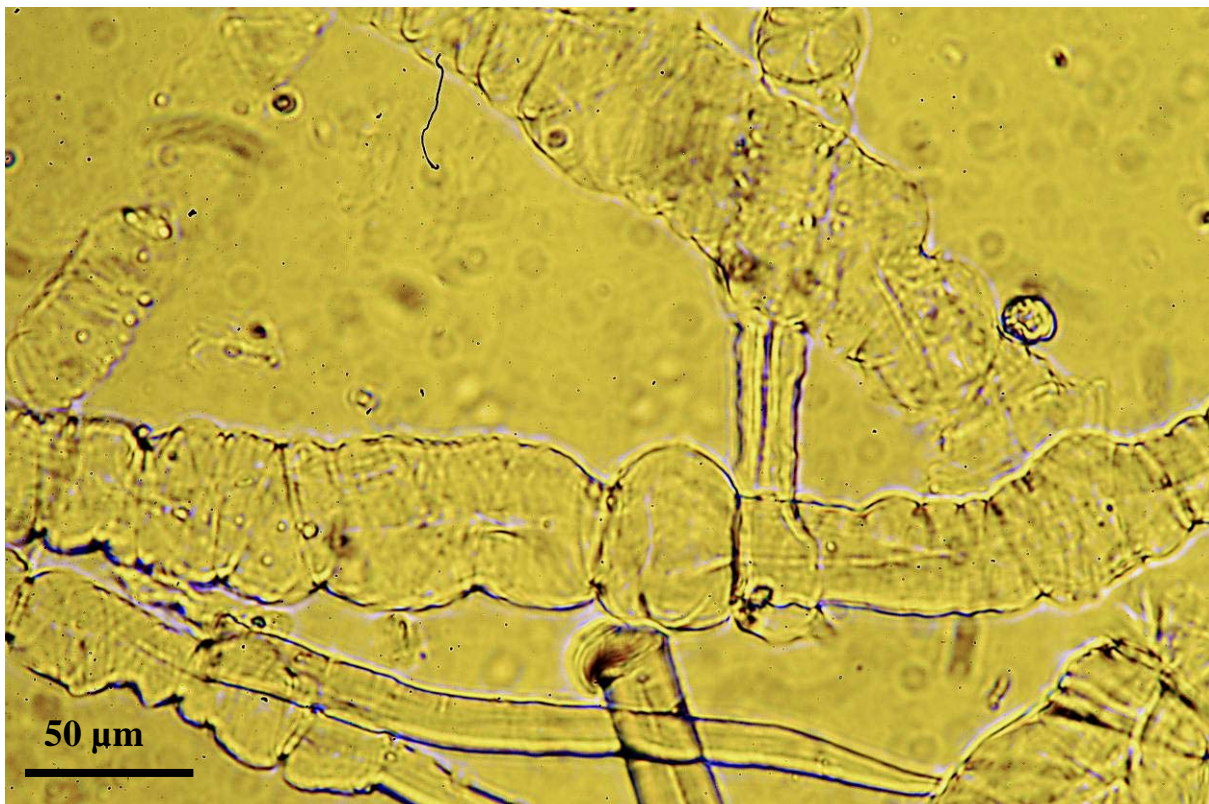
**Figure 2:** Observation microscopique d'une fibre S07 dans NMMO-18% eau a) dissolution par fragmentation – fibre séchée; b) dissolution par ballonnement – fibre non-séchée

### 3.2 Gonflement et dissolution dans les mélanges NaOH-eau

En contraste avec les mélanges NMMO-eau qui peuvent dissoudre la cellulose dans une grande gamme de concentrations et de degrés de polymérisation, les mélanges NaOH-eau

sont considérés comme des solvants de mauvaise qualité. En effet, ces mélanges ne peuvent dissoudre la cellulose qu'uniquement dans une gamme limitée de concentrations (7-10%NaOH) et à des températures au dessous de 0°C, (Sobue 1939). La différence intéressante avec le solvant NMMO-eau est qu'il existe la possibilité d'explorer une gamme de concentration en eau au dessus et en dessous de la zone de concentration en eau permettant la dissolution. Au dessus de 10% et au dessous de 6-7% de NaOH, les fibres séchées ne peuvent pas être dissoutes et ne montrent aucun phénomène de ballonnement.

Au moment où les fibres sont placées à l'intérieur de la zone de dissolution (8%NaOH-eau), toutes les fibres à l'état jamais séché montrent un mouvement autour de 10°C lorsque l'on décroît la température et le gonflement par ballonnement est observé (Figure 3). L'apparition des ballons est similaire à ce qui a été observé sur les mêmes fibres analysées dans NMMO-eau. Le même phénomène a été observé pour les mêmes fibres à l'état séché et visuellement ce phénomène semble plus lent en termes de cinétique. La dissolution apparaît en dessous de 0°C.



**Figure 3** : Observation microscopique de S06 jamais séché dans NaOH 8%

Dans la partie des concentrations plus fortes en NaOH (10%NaOH), aucune différence de mécanismes n'est observée, les fibres montrant le même comportement qu'à l'intérieur de la

zone de dissolution. La présence d'eau à l'intérieur et autour de la fibre ne change pas la qualité du solvant.

Du côté des basses concentrations en NaOH (5-6%NaOH), il est observé un comportement intéressant. A 6% de NaOH les fibres jamais séchées et séchées montrent un gonflement par ballonnement (figure 4 avec un mécanisme plus lent). A 5% de NaOH uniquement quelques fibres jamais séchées montrent un ballonnement (S05 et S06).



**Figure 4:** Observation microscopique d'une fibre séchée (S03) dans un mélange 6%NaOH-eau

Il est important de mentionner que ces deux fibres ont le plus bas DP. Les échantillons avec un DP plus haut (S06 et S07) montrent un gonflement plutôt homogène avec presque pas de ballonnement. Dans ce cas de figure, on peut supposer que ces échantillons sont influencés par l'action du traitement auquel elles ont été soumises, le fait de gonfler les fibres par ballonnement indiquant que la paroi primaire est toujours présente. En même temps ces observations faites que sur une partie des fibres analysées indiquent que d'autres paramètres interviennent dans l'apparition du phénomène de ballonnement comme par exemple l'état de la fibre. Dans une étude complémentaire effectuée sur des fibres du même type il a été montré que

celles-ci gonflent si elles sont hautement fibrillées et avec un diamètre relativement petit [N. dos Santos, communication privée].

A 4% NaOH-eau, aucune différence n'est observée sur les fibres jamais séchées ou séchées, aucune fibre ne gonflant.

On peut conclure ici, que la présence de l'eau à l'intérieur des fibres favorise le gonflement et la dissolution pour les mélanges NaOH-eau, même sur la partie des concentrations faibles en NaOH bien que l'eau présente autour des fibres décroisse localement la concentration en NaOH, ce qui n'est donc pas favorable pour la dissolution. Nous pouvons faire l'hypothèse que le facteur qui améliore la dissolution des fibres non séchées et contre balance l'effet défavorable de la présence d'eau dans la fibre est l'augmentation de la taille des pores et de leur nombre dans le cas des fibres non séchées.

Entre 5 et 6%NaOH les hydrates de Na ont des cages primaires et secondaires d'hydratation si grandes (Kunze et al. 1985, Yamashiki et al. 1988) qu'ils ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur de la fibre à l'exception des structures plus "ouvertes" et remplies d'eau comme dans le cas de l'état jamais séché.

#### **4. Conclusions**

Les résultats obtenus dans cette étude montrent une image contrastée de l'effet de l'état jamais séché sur l'efficacité de la dissolution des fibres de cellulose en fonction de l'origine des fibres et du type de solvant. Dans le cas de NMMO-eau, la présence de l'eau autour et à l'intérieur des fibres ne semblent pas favoriser la dissolution, mais cet effet est très faible. Si nos hypothèses sont correctes, ceci signifie que le facteur qui limite la dissolution n'est pas la pénétration du solvant à l'intérieur de la fibre de cellulose qui est supposé être facilitée pour l'état jamais séché. Ce qui agit en premier c'est l'eau autour et à l'intérieur de la fibre qui dilue le système NMMO-eau, en affaiblissant son pouvoir de solvation. Dans le cas de NaOH-eau l'action de ces facteurs semble plus claire. Les observations faites par microscopie optique montrent que l'état jamais séché rend le solvant NaOH-eau meilleur du côté des faibles concentrations en eau. On peut supposer ici que le facteur qui a une influence est l'augmentation de la taille des pores qui facilite la pénétration des ions hydrates, trop grands pour pénétrer à l'intérieur des pores de cellulose à l'état séché.



## Références

Brännvall E (2007) Aspects on strength delivery and higher utilisation of the strength potential of softwood kraft pulp fibres, Doctoral thesis in Pulp Technology, Department of Fibre and Polymer Technology, School of Chemical Science and Engineering, KTH, Royal Institute of Technology, Stockholm

Cuissinat C, Navard P (2006b) Swelling and Dissolution of Cellulose Part II: Free Floating Cotton and Wood Fibres in NaOH – water – additives systems. *Macromolecular Symposia* 244 (New Cellulose Products and Composites) 19-30

Cuissinat C, Navard P (2008), Swelling and dissolution of cellulose, Part III: Plant fibres in aqueous systems. *Cellulose* 15, 67-74

Cuissinat C, Navard P, Heinze T (2008), Swelling and dissolution of cellulose, Part V: free floating cellulose derivative fibres in aqueous systems and ionic liquids. *Cellulose* 15, 75-80

Gerber P J, Heitmann J A, Joyce T W, Buchert J, Siika-aho M (1999) Adsorption of hemicellulases onto bleached fibres. *J Biotechnol* 67, 67-75

Hubbe M. A., (2006) Sensing the electrokinetic potential of cellulosic fibre surfaces. *BioResources* 1 (1), 116-149

Ibbett R N, Kaenthong S., Phillips D A S, Wilding M A (2007) Solute adsorption and exclusion studies of the structure of never-dried and re-wetted cellulosic fibres. *J. Mater. Sci* 42, 6809-6818

Kaenthong S., Phillips D. A. S., Renfrew A. H. M., Wilding M. A., (2005) Accessibility of man made cellulosic fibres, Part 2: Examination of the exhaustion profiles of a series of reactive dyes on never dried and dried lyocell, viscose and modal fibres in the presence of varying electrolyte concentrations, *Coloration Technology*, 121, 49-52

Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W (1998) Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods, Wiley VCH

Kunze J, Ebert A, Lang H, Philipp B (1985), Na-NMR spektroskopische untersuchungen zur hydratation von natriumhydroxid in wäbriger lösung, Z.Phys.Chemie, 266, pp.49-58

Le Moigne N, Montes E, Pannentier C, Höfte H, Navard P (2008) Gradient dissolution capacity of successively deposited cell wall layers in cotton fibres. Macromol Symp, 262, 65-71

Le Moigne N, Navard P (2010), Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH-water. Cellulose 17, 31-45

Maloney T.C., Johansson T, Pulapuro H (1998) Removal of water from the cell wall during drying. Paper Technol. 39, 39-47

Nakamura K., Hatakeyama H (1981), Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry. Text Res J, 51, 607-613 [12] Weise U, Maloney T, Paulapuro H (2006) Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibres, Cellulose 3 (4), 189

Sobue H, Kiesslig H, Hess K Z (1939) The cellulose-sodium hydroxide-water system as a function of the temperature Phys. Chem. B, 43, 309-32843

Yamashiki T, Kamide K, Okajima K, Kowasaka K, Matsui T, Fukase H (1988) *Polym J*, **20**, 447-457.



**Article accepté pour publication dans la revue *Cellulose***

# How does the never-dried state influence the swelling and dissolution of cellulose fibres in aqueous solvent?

Monica Spinu, Nuno Dos Santos, Nicolas Le Moigne and Patrick Navard\*

*Mines ParisTech, CEMEF – Centre de Mise en Forme des Matériaux, CNRS UMR 7635, BP 207, 1 Rue Claude Daunesse, F-06904 Sophia Antipolis Cedex, France*

*The CEMEF is member of the European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE), [www.epnoe.eu](http://www.epnoe.eu)*

\* Author for correspondence. E-mail: [patrick.navard@mines-paristech.fr](mailto:patrick.navard@mines-paristech.fr); phone: 33(0)493957466. Fax: 33(0)492389752

**Abstract.** The swelling and dissolution capacity of dried and never-dried hardwood and softwood pulps and cotton linters was compared in two aqueous solvents, *N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO)-water at 90 °C with water contents ranging from 16 to 22 % and NaOH - water at -6 °C with NaOH contents ranging from 5 to 8 %. Swelling and dissolution mechanisms were observed by optical microscopy and dissolution efficiency was evaluated by recovering insoluble fractions. The results show a contrasted picture towards the effect of the never-dried state on the swelling and the dissolution capacity depending on the origin of the fibres and the type of aqueous solvent. In the case of NMMO - water, the presence of water within and around the fibre does not seem to favour dissolution initiation but after two hours of mixing the dissolution yield appears to be similar for either dried or never-dried state. The limiting factor for dissolution in NMMO - water is not the penetration of the solvent inside the cellulose fibres, but only the local concentration of NMMO molecules around the fibre. For NaOH - water, both optical microscopy observations on individual fibres and dissolution yield measurements show that the never-dried state is more reactive for softwood pulps and cotton linters and has no significant effect on hardwood pulps. In this case, the local decrease of solvent strength is counteracted by the opening of the structure in the never-dried state which should enable the Na<sup>+</sup> hydrated ions to penetrate easier.

**Keywords.** *Cellulose fibres; swelling; dissolution; never-dried state; N-methylmorpholine-N-oxide; sodium hydroxide*

## Introduction

Wood is a porous material which contains large amounts of free and bound water, up to 50-60 % of the total weight of timber depending on many factors, including botanic origin and environmental conditions. After wood chipping and the various aqueous chemical treatments used to prepare cellulose pulp, wood cellulose fibres are wet, i.e. containing 50 to 70 % of water. For integrated pulp and paper or dissolving pulp and regenerated cellulose mills, these wet or never-dried fibres offer the advantage of being very flexible and easily conformable, as compared to the same fibres having been dried. For use in non integrated mills, fibres need to be dried before they are shipped to customers.

Never-dried fibres have several key properties different from dried fibres. They are in a swollen and more accessible state. For example, studies performed on fibres in a never-dried state showed that they can absorb much more chemicals than fibres in their dried state (Brännvall 2007; Gerber et al. 1999; Ibbett et al. 2007). After drying and rewetting, fibres change irreversibly their properties; the internal volume of the fibre shrinks resulting in a decrease of the water retention value (WRV). This phenomenon is due to changes that occur at the structural level and was named hornification by Jayme (1944). Robertson (1964) and Maloney (1997) showed further that besides drying and rewetting, hornification can also occur during wet pressing. Since the earliest observations of Jayme (1944), a lot of attempts have been made to explain the causes and the mechanisms involved in hornification. Most of the existing literature about hornification refers to cellulose fibres used in paper industry, this phenomenon having undesirable effects on paper strength properties. Thode et al. (1955) showed by dye adsorption experiments a reduction of surface area of sulphite pulps due to hornification. It was demonstrated further that the structural change responsible for hornification is the irreversible pores closure that occurs upon drying (Stone and Scallan 1968). By solute exclusion method, Stone and Scallan (1968) showed that the large and intermediate size pores (2 to 20 nm) are reduced upon drying. Based on NMR studies, Maloney (1997) concluded that hornification induces the closure of larger pores. The larger pores within Kraft fibres were also considered by Park et al. (2006) and Wang (2006) as being the earliest to close upon drying. As discussed by Fernandes Diniz et al. (2004), the possibility to reverse hornification was also investigated by several authors.

A mechanism proposed to explain hornification is the reorganisation of the fibre cell wall structure. According to Clark (1978), when adjacent surfaces of cellulose and

hemicelluloses previously separated come into contact upon drying, it results in the creation of additional crystalline zones that prevent the separation of the two surfaces. Oksanen et al. (1997) demonstrated further that the removal of xylan and glucomannan is responsible for the decrease of the WRV of dried kraft pulps and suggested that hemicelluloses present in the fibre pores and in the interfibrillar spaces hamper hornification. Many research teams mentioned “hydrogen bonding” as being the main mechanism responsible for the failure of pores to re-open when the fibres are dried and rewetted (Kato and Cameron 1999; Lindström 1986). An alternative crosslinking mechanism is supported by several workers. Back (1967) and Ruffini (1966) suggested that thermal crosslinking takes place through the formation of esters. This was supported further by Fernandes Diniz et al. (2004) who assumed that hornification is due to the formation of lactone bridges, i.e. cyclic ester between hydroxyl and carboxylic acid groups, between adjacent cellulose chains.

Differences between the never-dried and the dried states also occur for cotton fibres. In the boll, cotton fibres grow in a close water-containing system and they dry at the end of the growth, upon opening of the boll. Never-dried cotton fibres extracted from the bolls exhibits higher water absorbancy compared to dried ones. Besides, age (days after post-anthesis) is strongly influencing the properties of cotton fibres. Significantly higher contents of bound water were measured at early stages post-anthesis (Mizutani et al. 1999). Never-dried young cotton fibres indeed have thinner secondary walls and larger lumens which allow higher accumulations of bound water but involve weaker tensile strengths and lower crystallinities (Tsuji et al. 1992) as compared to older ones. Dried and never-dried fibres have thus different properties that influence their behaviour.

As known cellulose does not melt before it thermally degrades, this causes difficulties in its processing. Up to now, the only way to prepare a thermoplastic or highly soluble form of cellulose is to either derivative cellulose to materials like cellulose acetate, or to dissolve cellulose in suitable solvents, the latter being employed in film extrusion and fibre spinning. The solubility of native cellulose fibres is usually not very high, and complete dissolution up to the molecular level is very difficult to achieve (Röder and Morgenstern 1999); this is ascribed to limited pore accessibility, long chain length, high crystallinity, the presence of hydrogen bonds or influence of other molecules like hemicelluloses or lignin (Klemm et al. 1998). Cellulose substrates are often activated, i.e. submitted to various chemical, physical or mechanical treatments to increase their reactivity and solubility.

Dissolution is classically studied using dried fibres as the starting material. Synthesis of cellulose derivatives at the industrial scale is also usually achieved starting from the dried

state. Since the structure and properties of never-dried fibres are different from dried fibres, the question we address here is whether the never-dried state of a fibre increases or decreases its solubility in an aqueous solvent. On one hand, the never-dried state is a more open state that should favour penetration of solvent and accessibility to cellulose chains. On the other hand, the presence of water inside and around the fibres should change locally the quality of aqueous solvents by diluting them and thus decreasing their strengths. This paper reports an investigation of the swelling and dissolution capacity of dried and never-dried wood cellulose and cotton linter fibres in two aqueous solvent solutions of *N*-methyldmorpholine-*N*-oxide and NaOH. Two complementary techniques will be used: firstly, observing the swelling and dissolution mechanisms by optical microscopy and secondly measuring the dissolution yield using a centrifugation method. The first method gives indications on the way cellulose fibres swell and dissolve but has the drawback of considering only a few fibres. The second method measures the average dissolution yield over several thousands of fibres.

## **Materials and Methods**

### **Cellulose fibre samples**

Nine different dried or never-dried cellulose fibres were provided by several companies. Their botanic origin, treatment and main properties are listed in Table 1.

### **Conditioning of the samples and drying procedure**

The never-dried pulps and the cotton linters were received in a bulk form packaged in sealed hermetic bags, while the dried wood pulps were received in the form of dried pulp sheets. In order to facilitate the processing of the dried fibres, the pulp sheets had to be disintegrated. The pulp was first soaked in water for 15 minutes, defibrillated with a disintegrator for 5 minutes at 500 rpm. After removing most of the water with a centrifuge, the pulp was acclimatized in a room with controlled atmosphere (20 °C and 65 % humidity), reaching a consistency of ~93 %, then packaged in sealed hermetic bags. The initial moisture content of all samples before experiments was determined by measuring the weight of a sample portion before and after drying overnight in a vacuum oven at 70 °C and 50 mbar in presence of silica gel.

In order to study the influence of the water content, never-dried samples S-03, S-05, S-06 and S-07 were dried for different periods of time (from 0-70 minutes) in an air oven at

constant temperature (50 °C). The water quantity was calculated by measuring the weight of the samples prior to drying and at different drying times and the samples were then directly packaged in sealed hermetic bags. The mass of sample as a function of time in an oven at 50 °C is given on Figure 1 for samples S-03, S-05, S-06 and S-07. This allows defining what are called partially-dried samples and dried samples, as shown on the Figure. In the never-dried and partially-dried state (from 0 to 30 min of drying), the samples still contain some amount of bound and free water, especially for the never-dried samples. In the completely dried state (after one hour of drying at 50 °C), the samples contain only some bound water (Maloney et al. 1998; Nakamura et al. 1981).

### **Aqueous solvent systems**

Two aqueous solvents were used, *N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO) and sodium hydroxide (NaOH) both mixed with distilled water. The mixtures based on NMMO with different water contents were prepared by adding distilled water to the anhydrous NMMO powder (97 % purity, provided by Sigma Aldrich). Four water concentrations were used, respectively 16 %, 18 %, 20 % and 22 % (w/w). All dissolution experiments with NMMO-water were carried out at 90 °C. The mixtures based on NaOH were prepared by mixing distilled water with NaOH (98 % purity, provided by Sigma Aldrich). Four different mixtures were prepared with NaOH concentrations of 5 %, 6 % and 8 % w/w. All experiments with NaOH mixtures were carried out at -5 ~ -6 °C.

### **Optical microscopy observations**

Optical microscopy observations were carried out after placing the cellulose fibres between two glass plates. The solvent was put in contact with the fibres by introducing it between the two plates by capillary forces. No agitation was applied to the system. The mechanisms of swelling and dissolution were observed in transmission mode using either a Metallux 3 (Leitz) or a Leica DM 4500P equipped with a Linkam TMS 91 and a Linkam TMS 94 hot/cryo stage respectively. Images were obtained with a high resolution 3-CCD camera (1360 x 1024 pixels) JVC KY-F75U, recording digitally the observations with the Archimed 5.5.1 software from Microvision Instruments. Swelling and dissolution trials were performed several times by different experimenters in order to check the reproducibility and the accuracy of the results.

## Dissolution yield measurements

NaOH-water: 2 g of cellulose fibres (dry weight) were added to 66 g of distilled water, gently stirred and stored at 4 °C for 1 hour. The water content of the samples was taken into account when calculating the total amount of distilled water to be added. 132 g of NaOH 12 % aqueous solution were prepared and stored in a ethylene glycol bath at -6.1 °C for 2 hours. Both preparations were mixed together, giving a solution of 1 % cellulose in 8 % NaOH aqueous solvent. The solutions were stirred using a rotary overhead mixer during 2 hours at -6.1 °C and ~1000 rpm. The resulting solutions were then centrifuged to separate by decantation the insoluble fraction from the clear solution fraction. The centrifugation was done at 9000 rpm (equivalent to 9050 g) for 8 min with a Hettich Universal 320RHK centrifuge equipped with a 1620A rotor and thermo-regulated with an external Julabo cryostat set at 0 °C. The recovered insoluble fractions were washed with 1 L of distilled water in a sintered glass filter G3 and dried overnight in a vacuum oven at 70 °C and 50 mbar in presence of silica gel. After drying, the insoluble fractions were weighed and the dissolution yield, i.e. the amount of material contained in the clear solution fraction, determined.

NMMO-water: the same procedure was followed except that the solution was a 1% cellulose / NMMO - 18 % of water (w/w) mixture. The total weight of the mixture including the cellulose sample was 50 g, the temperature of mixing was 90 °C and the temperature of centrifugation was 75 °C.

## Results and discussions

The dissolution of cellulose can be assessed through different complementary ways like looking at the state of dissolution by light scattering or NMR or measuring dissolution kinetics. An interesting method that can be applied to cellulose fibres is to look at the way the fibres are swelling and dissolving. With very good solvents as NMMO-water solutions containing 16 % of water (w/w), the fibres are disintegrated into elongated fragments in a rather short time, with the subsequent dissolution of all the fragments (Cuissinat and Navard 2006a). When the quality of the solvent decreases (NMMO-water mixtures containing 20 - 22 % of water (w/w)), the primary wall, if present, is not easily dissolved. The inner zones of the fibre dissolve first (Le Moigne et al. 2008; Le Moigne et al. 2010a) and the fibre adopts a balloon morphology. With time, the whole fibre dissolves. For poorer solvents, there is a ballooning morphology with dissolved cellulose inside, but the whole fibre does not dissolve and stays in this ballooned state. This was observed in the case of aqueous solutions

containing 7.6 % of NaOH at -5 °C (Cuissinat and Navard 2006b). With a further decrease of solvent quality, the fibre swells slightly, swelling homogeneously without dissolving. This description of swelling and dissolution mechanisms as a function of solvent quality has a general character for fibres coming from different botanical sources and even for cellulose derivatives that have been prepared in a heterogeneous way (Cuissinat and Navard 2008; Cuissinat et al. 2008).

What will be investigated here is the influence of the water content of the fibre on the swelling and dissolution mechanisms, especially in the never-dried state. The main effect to be expected comes indeed from the never-dried state, where fibres are in a large “open” state. As written in the introductory part of this paper, chemicals easily penetrate the fibre when it is in the never-dried state. However, the presence of water within and around the fibres should decrease the quality of the solvent. We will examine whether the never-dried state improves the reactivity towards swelling and dissolution or not, at least in the two aqueous solvents that are considered here.

### **Swelling and dissolution in NMMO-water**

The optical microscopy observations of the dried fibres in NMMO - [16-22 %] water mixtures showed two mechanisms: fragmentation followed by full dissolution for the 16 and 18 % water concentrations and ballooning followed by full dissolution for 20 and 22 % water concentrations. These results are reported in Table 2 for the “D” case, *i.e.* dried fibres. As assessed by optical microscopy, NMMO - 16 and 18 % water were good solvents for the four cellulose samples (S-03, S-05, S-06, S-07 after drying) with a fragmentation mechanism while NMMO- 20 and 22 % water was not so good with a slower dissolution by ballooning.

At 16 % water, the partially and never-dried state did not change the dissolution mechanism which was still fragmentation for all pulps. In NMMO - 20 and 22 % water, the optical observations of the partially and never-dried fibres showed that the dissolution mechanism was not affected by the presence of some water within and around the fibres which still dissolved by ballooning. An effect of the presence of water was visible for the intermediate concentration, NMMO - 18% water. In the dried state, only dissolution by fragmentation was observed, whereas both fragmentation and ballooning were observed in the partially-dried state for all pulps. In the never-dried state, both fragmentation and ballooning were observed for S-03 and S-05 pulps and fibres dissolved by ballooning for S-06 and S-07 pulps which means poorer dissolution for the latter samples as compared to S-03 and S-05 pulps. In NMMO - 18% water, there is thus a switch from the dissolution by fragmentation



for dried fibres to the dissolution by ballooning for never-dried fibres (Figure 2a and 2b). Therefore, water within and around the fibre decreases the dissolution efficiency. It has to be noticed that the difference of behaviour between the never-dried S-03, S-05 and S-06, S-07 pulps illustrates the influence of the severity of the sulphite pre-treatment. The highest intrinsic viscosity pulps (S-06, S-07) were in fact digested at the highest kappa number which involved less degradation of the walls and the cellulose chains as compared to the two other pulps (S-03, S-05). Consequently, the dissolution is easiest for S-03 and S-05 pulps for which the original solid state is much more damaged as compared to S-06 and S-07 pulps.

Dissolution yield measurements after centrifugation were performed on solutions of never-dried softwood bleached sulphite pulp S-03 and dried S-04 in a NMMO - 18 % water mixture. In the experimental protocol used for optical microscopy observations, the water brought by the never-dried fibres had no significant influence on the total amount of water, since only a few fibres were placed in a large amount of solvent. It was not the case for the preparation of the 1 % cellulose solutions for subsequent dissolution yield measurements and care was exercised for taking into account the water brought by the never-dried fibres in the calculation of the total water content of the solvent. The temperature during mixing was 90 °C and the temperature of centrifugation was 75 °C to prevent the crystallisation of the NMMO - water solvent. The dissolution yields determined after centrifugation and drying of the insoluble fractions were very similar, 93.7 % and 92.1 % for the never-dried (S-03) and the dried (S-04) samples respectively (Figure 3). Optical microscopy observations of the insoluble fractions showed some unswollen fibres and some others swollen by ballooning or swollen homogeneously (Figure 4).

To conclude, the dissolution initiation is slightly slowed down in the never-dried state as compared to the dried state, especially in NMMO - 18% water. It seems that the presence of water within and around the fibres pushes the dissolution mechanisms towards the one seen with a solvent containing a higher water content. It is recalled that the sequence of swelling and dissolution mechanisms can be classified into four main dissolution modes for wood and cotton fibres as a function of the quality of the solvent by using NMMO with various amounts of water (Cuissinat et al. 2006a). On the other hand, the dissolution yield measurements showed that after two hours of mixing in NMMO - 18 % water, no significant influence of the never-dried state can be observed. The limiting factor for dissolution in NMMO - water is not the penetration of the solvent inside the cellulose fibre, which is supposed to be easier in the never-dried state. In NMMO aqueous solvent, the only influencing parameter is the local concentration of NMMO molecules around a fibre.

## Swelling and dissolution in NaOH-water

The swelling and dissolution of cellulose fibres in 8 %, 6 % and 5 % NaOH aqueous solutions was measured with dried and never-dried pulps. The dissolution mechanisms observed by optical microscopy are described below.

In NaOH 8 % - water upon cooling from 20 °C to -6 °C, the never-dried hardwood bleached sulphite pulp fibres (S-01) started swelling at around 10 °C, this mechanism being more intense at -4 °C. The dried fibres (S-02) had a slightly slower swelling initiation than the never-dried fibres. In both cases, it was observed that the parenchyma cells were not affected by the solvent. Fibres which were highly fibrillated swelled very fast, while intact fibres showed slight swelling and ballooning in some dislocations. This can be explained by the fact that in these dislocations, the macrostructure of the fibre was deformed and damaged, allowing locally easy diffusion of the solvent into the fibre. The vessels unfolded and distended their structures but neither swelling nor dissolution were observed.

For softwood bleached sulphite pulp, in the never-dried state (S-03) at around 16 °C the fibres started moving in space by distending themselves, and by a temperature of ~10 °C, swelling by ballooning started (Figure 5a). For the dried fibres (S-04), the same was observed, but the phenomenon was slower. In both states, several fibres showed a large homogeneous swelling (Figure 5a) revealing the absence of primary wall as observed by Le Moigne and Navard (2010) for wood pulps and after the enzymatic peeling of the primary wall (Le Moigne et al. 2010b). As for hardwood, the parenchyma cells were not affected by this solvent system and the most intact fibres showed only slight swelling and ballooning localized in the dislocations.

Cotton linter fibres became highly swollen (Figure 5b) and ballooning was not as clearly seen as for wood pulps. Both never-dried (S-08) and dried fibres (S-09) started distending in space at ~0 °C, followed by swelling but without dissolution. These mechanisms started faster in the never-dried state (S-08).

By decreasing the NaOH concentration to 6 %, the same swelling and dissolution patterns as with 8 % NaOH aqueous solution were observed for all samples but they occurred more slowly. With a concentration of 5 % NaOH, the solvent system was not able to achieve any swelling or solvating activity for the samples used (except in the case of extremely fibrillated and thin fibres).

The following main observations and conclusions can be drawn (see Table 3). The fibres start swelling and ballooning at about 10 °C for wood pulps and about 0 °C for cotton

linters upon cooling the fibre-solvent mixture. The parenchyma cells, present in hardwood, are not affected by the solvent and the vessels are distending, showing an apparent swelling, but do not dissolve. The mechanisms of swelling are different when comparing softwood and cotton linter fibres, the ballooning being more evident in softwood fibres, while for cotton linters the swelling is homogeneous along large sections (Figure 5a and b). In contrast with NMMO-water solvents, the never-dried state improves significantly the swelling initiation of the softwood fibres and the cotton linters in NaOH-water.

To complement these results, dissolution yield measurements were performed for each sample in an 8 % NaOH aqueous solution. The results are shown on Figure 3. They are in agreement with the optical microscopy observations. No significant effect is measured for hardwood pulps S-01 and S-02, possibly due to their more compact structure which is less accessible to water and also less reactive to NaOH - water mixture. For softwood pulps and cotton linters, the dissolution yield was significantly higher for the never-dried state than the dried state. It has to be emphasized that the clear solution fraction recovered after centrifugation should be composed of cellulose and hemicelluloses, the latter being present in relatively low contents in sulphite pulps.

One hypothesis to explain the highest swelling and dissolution capacity of never-dried softwood pulps and cotton linters in 6 - 8 % NaOH solvent is that  $\text{Na}^+$  hydrates have primary and secondary solvation cages so large (Kunze et al. 1985, Yamashiki et al. 1988) that they cannot penetrate the smallest fibre pores, except if the structure is more open and full of water, as it occurs in the never-dried state. The decrease of solvent strength due to the local excess of water within and around the fibres is thus not preponderant in NaOH-water solvent unlike the NMMO-water solvent.

## Conclusions

Our results show a contrasted picture towards the effect of the never-dried state on the swelling and dissolution capacity depending on the origin of the cellulose fibres and the type of aqueous solvent. The never-dried state, although being more accessible, is not necessarily the best state to swell and dissolve cellulose fibres. In the case of NMMO - water, the never dried-state does not seem to favour dissolution initiation but has no influence on the final dissolution yield. If correct, it means that the limiting factor for dissolution in NMMO - water is not the penetration of the solvent inside the cellulose fibre. What is acting first is the fact that water around and inside the fibre dilutes the NMMO - water system locally, decreasing

then its solvating activity. In NMMO aqueous solvent, the only influencing parameter is thus the concentration of NMMO molecules which seem to be able to approach easily cellulose backbones, whatever the structure of cellulose fibres, i.e. open or not. In the case of NaOH-water, both optical microscopy observations on individual fibres and dissolution yield measurements show that the never-dried state is more reactive for softwood pulps and cotton linters and has no effect on hardwood pulps. We postulate that one of the limiting factor for swelling and dissolution in NaOH-water is the size of the  $\text{Na}^+$  hydrated ions, too large to penetrate inside the small pores of dried cellulose fibres, but able to penetrate easier within fibres in the never-dried state which offers a more open structure.

**Acknowledgements.** The authors want to thank Borregaard, Lenzing AG and Milouban LTD for providing the samples. NLM thanks the Carnot Mines institute for its financial support. NDS thanks Viskase<sup>®</sup>, Spontex<sup>®</sup>, Sappi, Tembec, Inc. and Lenzing, AG for financial support and vTI/Universität Hamburg for academic support.

## References

- Back EL (1967) Thermal auto-crosslinking in cellulose material. *Pulp Pap Mag Can* 68:T165–T171
- Brännvall E (2007) Aspects on strength delivery and higher utilisation of the strength potential of softwood kraft pulp fibres. PhD dissertation, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
- Clark J d'A (1978) *Pulp technology and treatment for paper*. Miller Freeman Publications Inc., San Francisco
- Cuissinat C, Navard P (2006a) Swelling and dissolution of cellulose Part I: Free floating cotton and wood fibres in *N*-Methylmorpholine-*N*-oxide-water mixtures. *Macromol Symp* 244:1–18
- Cuissinat C, Navard P (2006b) Swelling and dissolution of cellulose, Part II: free floating cotton and wood fibres in NaOH water-additives systems. *Macromol Symp* 244:19–30
- Cuissinat C, Navard P (2008) Swelling and dissolution of cellulose, Part III: Plant fibres in aqueous systems. *Cellulose* 15:67–74
- Cuissinat C, Navard P, Heinze T (2008) Swelling and dissolution of cellulose, Part V: free floating cellulose derivatives fibres in aqueous systems and ionic liquid. *Cellulose* 15:75–80
- Fernandes Diniz JMB, Gil MH, Castro JAAM (2004) Hornification - its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Sci Technol* 37:489–494
- Gerber PJ, Heitmann JA, Joyce TW, Buchert J, Siika-aho M (1999) Adsorption of hemicellulases onto bleached kraft fibers. *J Biotechnol* 67:67–75
- Ibbett RN, Kaenthong S, Phillips DAS, Wilding MA (2007) Solute adsorption and exclusion studies of the structure of never-dried and re-wetted cellulosic fibres. *J Mater Sci* 42:6809–6818
- Jayne G (1944) Mikro-quellungsmessungen an zellstoffen. *Wo- chenbl Papierfabr* 6:187–194
- Kato KL, Cameron RE (1999) A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification. *Cellulose* 6:23–40
- Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W (1998) *Comprehensive cellulose chemistry*, Volume 1: Fundamentals and analytical methods. Wiley VCH, Weinheim

- Kunze J, Ebert A, Lang H, Philipp B (1985) Na-NMR spektroskopische untersuchungen zur hydratation von natriumhydroxid in wäbriger lösung. *Z Phys Chemie* 266:49–58
- Le Moigne N, Montes E, Pannetier C, Höfte H, Navard P (2008) Gradient in dissolution capacity of successively deposited cell wall layers in cotton fibres. *Macromol Symp* 262:65–71
- Le Moigne N, Navard P (2010) Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH-water. *Cellulose* 17:31–45
- Le Moigne N, Bikard J, Navard P (2010a) Rotation and contraction of native and regenerated cellulose fibers upon swelling and dissolution: the role of morphological and stress unbalances. *Cellulose* 17:507–519
- Le Moigne N, Jardeby K, Navard P (2010b) Structural changes and alkaline solubility of wood cellulose fibers after enzymatic peeling treatment. *Carbohydr Polym* 79:325–332
- Lindström T (1986) The porous lamellar structure of the cell wall. In: Bristow JA, Kolseth P (Eds) *Paper, structure and properties*. Marcel Dekker, New York, pp 99–109
- Maloney TC, Li TQ, Weise U, Paulapuro H (1997) Intra and inter-fibre pore closure in wet pressing. *Appita J* 50:301–306
- Maloney TC, Johansson T, Paulapuro H (1998) Removal of water from the cell wall during drying. *Paper Technol* 39:39–47
- Mizutani C, Inagaki H, Bertoniere NR (1999) Water absorbancy of never-dried cotton fibers. *Cellulose* 6:167–176
- Nakamura K, Hatakeyama T, Hatakeyama H (1981) Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry. *Text Res J*, 51:607–613
- Oksanen T, Buchert J, Viikari L (1997) The role of hemicelluloses in the hornification of bleached kraft pulps. *Holzforschung* 51:355–360
- Park S, Venditti RA, Jameel H, Pawlak JJ (2006) Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry. *Carbohydr Polym* 66:97–103
- Robertson AA (1964) Some observations on the effects of drying papermaking fibres. *Pulp Pap Mag Can* 65:T161–T168
- Röder T, Morgenstern B (1999) The influence of activation on the solution state of cellulose dissolved in *N*-methylmorpholine-*N*-oxide-monohydrate. *Polymer* 40:4143–4147
- Ruffini G (1966) Improvement in bonding of wood pulps by the presence of acidic groups. *Svensk Papperstidn* 69:72–76
- Stone JE, Scallan AM (1968) A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fibres based on their accessibility to macromolecules. *Cell Chem Technol* 2:343–358
- Thode EF, Chase AJ, Hu Y (1955) Dye adsorption on wood pulp, IV. Note on effect of drying of pulp on specific dye adsorption. *Tappi* 38:88–89
- Tsuji W, Nakao T, Hirai A, Horii F (1992) Properties and structure of never-dried cotton fibers. III: Cotton fibers from bolls in early stages of growth. *J Appl Polym Sci* 45:299–307
- Yamashiki T, Kamide K, Okajima K, Kowasaka K, Matsui T, Fukase H (1988) Some characteristic features of dilute aqueous alkali solutions of specific alkali concentration (2,5mol/l) which possess maximum solubility power against cellulose. *Polym J* 20:447–457

Wang X (2006) Improving the papermaking properties of kraft pulp by controlling hornification and internal fibrillation. PhD dissertation, Helsinki University of Technology, Reports Series A26, Espoo, Finland

**Table 1:** List of cellulose fibres used in the study

Name	Description	State	Moisture (%)	Intrinsic viscosity (ml/g)	Source
<b>S-01</b>	Hardwood (beech) bleached sulfite pulp	never-dried	52	530	Lenzing AG
<b>S-02</b>	Hardwood (beech) bleached sulfite pulp	dried	7	530	Lenzing AG
<b>S-03</b>	Softwood (spruce) bleached sulfite pulp	never-dried	75	620	Borregaard Schweiss AG
<b>S-04</b>	Softwood (spruce) bleached sulfite pulp	dried	6	620	Borregaard Schweiss AG
<b>S-05</b>	Softwood (spruce) bleached sulfite pulp	never-dried	70	750	Borregaard Norway
<b>S-06</b>	Softwood (spruce) bleached sulfite pulp	never-dried	70	900	Borregaard Norway
<b>S-07</b>	Softwood (spruce) bleached sulfite pulp	never-dried	70	1700	Borregaard Norway
<b>S-08</b>	Cotton linter	never-dried	35	700	Milouban (M.C.P.) LTD
<b>S-09</b>	Cotton linter	dried	7	700	Milouban (M.C.P.) LTD

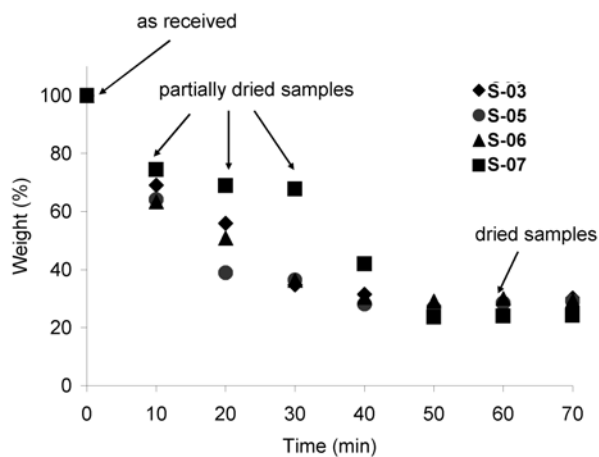
**Table 2:** Summary of the mechanisms responsible for the dissolution of the fibres in NMMO with water mixtures – ND refers to never-dried state, PD to the partially-dried state and D to the completely dried state. “ball” refers to the ballooning phenomenon and “frag” refers to the fragmentation phenomenon. “disso” is for dissolution.

Sample	NMMO - 16% water	NMMO - 18% water	NMMO - 20% water	NMMO - 22% water
<b>S-03</b>	ND : frag & disso  D : frag & disso	<b>ND : ball or frag &amp; disso</b> <b>PD : ball or frag &amp; disso</b> <b>D : frag &amp; disso</b>	ND : ball & disso PD : ball & disso D : ball & disso	ND: ball & disso PD : ball & disso D : ball & disso
<b>S-05</b>	ND : frag & disso  D : frag & disso	<b>ND : ball or frag &amp; disso</b> <b>PD : ball or frag &amp; disso</b> <b>D : frag &amp; disso</b>	ND : ball & disso PD : ball & disso D : ball & disso	ND: ball & disso PD : ball & disso D : ball & disso
<b>S-06</b>	ND : frag & disso  D : frag & disso	<b>ND: ball &amp; disso</b> <b>PD : ball or frag &amp; disso</b> <b>D : frag &amp; disso</b>	ND: ball & disso PD : ball & disso D : ball & disso	ND: ball & disso PD : ball & disso D : ball & disso
<b>S-07</b>	ND : frag & disso  D : frag & disso	<b>ND: ball &amp; disso</b> <b>PD : ball or frag &amp; disso</b> <b>D : frag &amp; disso</b>	ND: ball & disso PD : ball & disso D : ball & disso	ND: ball & disso PD : ball & disso D : ball & disso

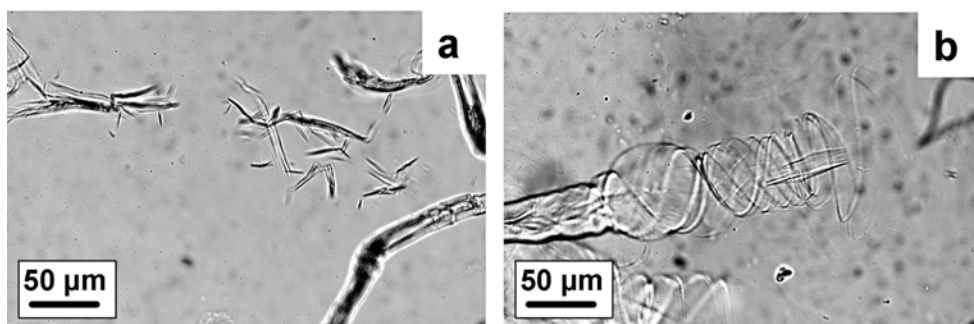
**Table 3:** Summary of the mechanisms responsible for the swelling of the fibres in NaOH - water mixtures – ND refers to never-dried state and D to the completely dried state. “swell” refers to swelling and “ball” refers to the ballooning phenomenon. In all cases, swelling initiation was slower in the dried state.

Sample	NaOH - 8% Water	NaOH - 6% Water	NaOH - 5% Water
<b>S-01</b> (ND)	<b>low swell &amp; low ball</b> swelling initiation (+)	Same as water - 8% NaOH with slower swelling initiation	No swelling except for extremely fibrillated and thin fibres
<b>S-02</b> (D)	<b>low swell &amp; low ball</b> swelling initiation (-)		
<b>S-03</b> (ND)	<b>large homogeneous swell &amp; ball</b> swelling initiation (+)		
<b>S-04</b> (D)	<b>large homogeneous swell &amp; ball</b> swelling initiation (-)		
<b>S-08</b> (ND)	<b>large homogeneous swell &amp; low ball</b> swelling initiation (+)		
<b>S-09</b> (D)	<b>large homogeneous swell &amp; low ball</b> swelling initiation (-)		

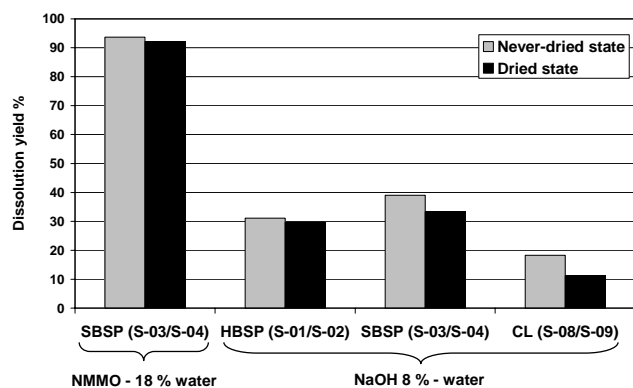




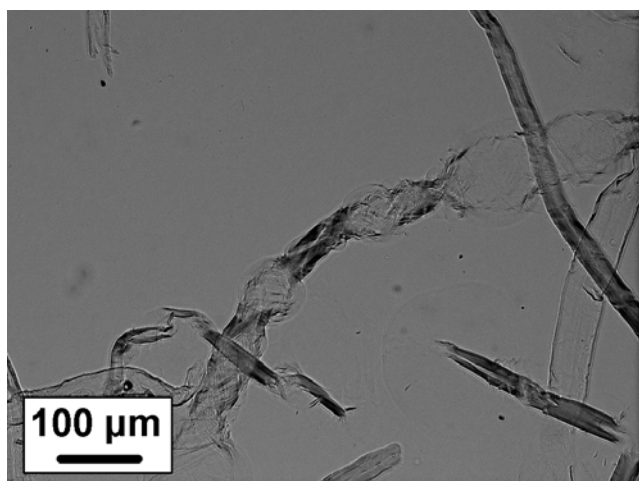
**Fig. 1** Evolution of the weight of softwood samples S-03, S-05, S-06 and S-07 as a function of time upon drying in an air oven at 50 °C.



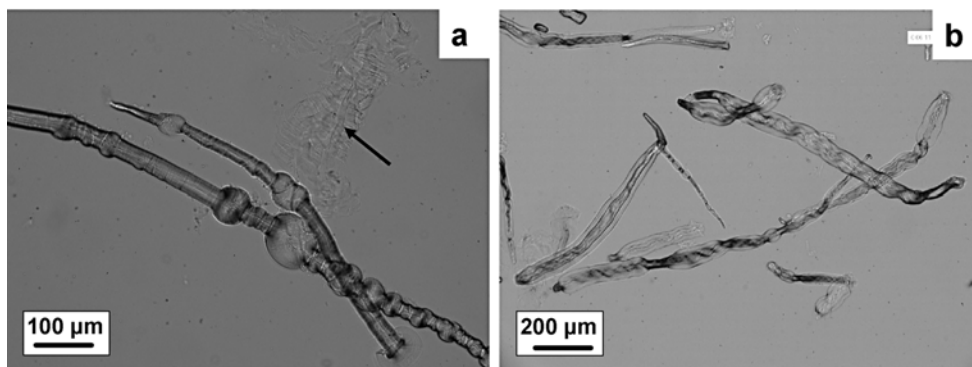
**Fig. 2** Observations by optical microscopy of (a) dissolution by fragmentation in NMMO - 18 % water of a softwood fibre (S-06) in the dried state; (b) dissolution by ballooning in NMMO - 18 % water of a softwood fibre (S-06) in the never-dried state.



**Fig. 3** Dissolution yields of the never-dried and dried pulps in NaOH 8% - water and NMMO - 18% water. HBSP stands for Hardwood Bleached Sulphite Pulp (samples S-01 and S-02), SBSP for Softwood Bleached Sulphite Pulp (samples S-03 and S-04) and CL for Cotton Linters (samples S-08 and S-09).



**Fig. 4** Observations by optical microscopy of the undissolved fraction obtained after centrifugation of a solution of never-dried S-03 pulp in NMMO - 18% water.



**Fig. 5** Observations by optical microscopy of (a) never-dried softwood fibres (S-03) and (b) dried cotton linter fibres (S-08) swelled in NaOH 8% - water. A homogeneous swelling is seen for cotton linter fibres while the ballooning is more pronounced for the softwood fibres. A highly homogeneously swollen softwood fibre is also visible (black arrow).



## **CHAPITRE III**

### **Interactions eau-cellulose : étude du phénomène d'hornification**

**Resumé:** Ce chapitre a pour but d'analyser et de comprendre les différences de morphologie et de composition entre différents produits cellulosiques qui ont pour caractéristique principale une forte ou une faible hornification lors du séchage et re-humidification.

La perte de porosité des produits cellulosiques est une conséquence directe de la fermeture irréversible des pores lors d'un séchage et d'une re-humidification. Ce phénomène connu aussi sous le nom d'hornification a le plus souvent une influence négative lors de l'utilisation de produits à base de cellulose comme par exemple les éponges. Il a été observé que lors du séchage et d'une re-humidification, les éponges dites "végétales" obtenues à partir du procédé viscose regonflent très facilement alors que les éponges obtenues par d'autres procédés ne le font pas. Le but de ce chapitre a été de mieux comprendre ce phénomène et de voir si la différence de morphologie ou de composition de surface pouvait avoir une influence sur la reprise en eau. Pour cela des surfaces modèles ont été préparées à partir de trois types de cellulose. Ces surfaces ont été ensuite analysées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Microscopie à Force Atomique (AFM) et Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS). Nous avons pu ainsi montrer la présence des microrugosités induites sur les produits obtenus par le procédé viscose mais pas sur les autres. Nous pensons qu'à l'échelle du pore, cette microrugosité pourrait être le paramètre clef pour comprendre la reprise en eau lors du séchage et re-humidification de ce type de produits en agissant comme un facteur inhibant la création d'un réseau dense de liaisons hydrogène.

## 1- Introduction et objectifs du travail de recherche

De façon générale, les produits lignocellulosiques sont poreux, soit naturellement comme dans les parois végétales, soit artificiellement comme lors de la préparation d'éponges dites végétales, préparées à partir du procédé viscose. Dans tous les cas, il est observé qu'après séchage, ces produits ont des difficultés pour se ré-hydrater et reprendre la même quantité d'eau. Ce phénomène, appelé hornification, est le plus souvent un handicap pour l'utilisation de produits cellulosiques.

Ce phénomène est lié à la porosité des produits à base de cellulose et résulte dans une réduction de l'accessibilité des pores à l'eau. La majorité des produits à base de cellulose sont souvent influencés de manière négative par l'apparition de ce phénomène. Cependant, en fonction de type du procédé utilisé pour la fabrication des produits cellulosiques, l'hornification n'a pas le même impact et n'affecte pas de la même manière tous les produits. Par exemple, les éponges dites végétales obtenues en utilisant le procédé viscose montrent une influence relativement faible de ce phénomène d'hornification (après séchage et re-humidification les éponges regonflent facilement), alors que l'utilisation de d'autres procédés conduit à une très forte hornification (les éponges ne regonflent pas en présence d'eau) [travaux du Cemef non publiés].

L'objectif de notre travail est de comprendre pourquoi certains matériaux cellulosiques poreux reprennent bien l'eau alors que d'autres ne semblent pas pouvoir le faire. Les pores peuvent provenir de l'état naturel, du procédé de régénération lui-même si un gaz est produit lors d'une des réactions chimiques de cette régénération (c'est le cas dans le procédé viscose), ou peuvent être créés soit par l'ajout de charges solides. C'est le cas de la fabrication des éponges végétales où diverses charges peuvent être ajoutées, comme le décahydrate de sulfate de sodium [Chevalier et al 2003] ou des cristaux de mirabilite [Yamaguchi et al. 1997]. D'autres techniques physiques permettent aussi de préparer des produits poreux à base de cellulose comme l'utilisation d'émulsions [Gao et al. 2010] ou à partir de la gélification de solutions de cellulose [Gavillon et Budtova, 2008].

Le produit le plus courant est l'éponge dite végétale préparée à base de viscose [Kvarnlöf 2006]. D'autres solutions de départ peuvent aussi être utilisées comme des solutions de cellulose dans la *N*-méthylmorpholine *N*-oxyde [Dalbe et Peguy 1988].

Pour mener à bien notre travail, nous allons utiliser ce qui est connu dans le cas des éponges

dites végétales. Ces éponges sont préparées par le procédé viscosé et les pores qui permettront de stocker l'eau sont obtenus en mélangeant dans la pâte viscosée des cristaux de tailles variées de décahydrate de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Ces cristaux fondent lors de la régénération de la cellulose et laissent donc une structure très poreuse. Cette structure garde sa propriété de séchage et ré-absorption d'eau et ce après de nombreux cycles de séchage.

Par contre, si des éponges sont préparées à partir d'une solution de cellulose dans des solvants comme la *N*-méthylmorpholine *N*-oxyde ou à partir de solution de carbamate de cellulose, et ce dans les mêmes conditions que les éponges viscosées, c'est-à-dire en mettant un agent porophore pour faire des trous et les garder lors de la régénération, les éponges obtenues ne se ré-hydratent pas bien et montrent une très forte hornification [ref« travaux du Cemef non publiés »].

Notre travail a pour but d'essayer de comprendre pourquoi nous avons une telle différence de comportement selon la préparation de produits poreux. Les raisons peuvent en être multiples :

- différences de morphologie macroscopique de la structure poreuse
- différences de morphologie au niveau de la surface des pores
- différences de compositions chimiques de la surface des pores
- différences liées à l'élasticité et aux propriétés mécaniques des parois des pores
- différences liées à l'influence du porophore

Afin de pouvoir proposer une ou des pistes de compréhension de ce phénomène, nous avons fait l'hypothèse que les différences de comportement et donc les différences d'hornification sont liées à la surface des pores et non à des propriétés beaucoup plus macroscopiques comme les propriétés mécaniques ou l'organisation macroscopique des pores dans le matériau. En effet, les matériaux cellulosiques poreux préparés à partir de différentes sources de cellulose ont à peu près la même structure macroscopique poreuse due à l'utilisation des agents porophores de tailles identiques et les propriétés mécaniques de la cellulose régénérée, bien que variant selon le procédé de préparation, reste dans une gamme de valeurs assez semblables. Par contre, nous pouvons supposer que les propriétés locales physiques, structurales ou chimiques de la surface des pores varient.

L'hornification est l'adhésion irréversible de deux surfaces d'un pore lors du séchage de celui-ci. Comme nous l'avons écrit, notre but est de comprendre en quoi la nature de la surface joue un rôle dans ce phénomène. Comme il est très difficile d'analyser la surface des



pores qui est souvent petite et surtout jamais plane, nous avons préparé des surfaces modèles identiques, mais de grandes tailles et planes, et ce dans deux conditions qui reproduisent ce qui se passe lors de la préparation de matériaux poreux :

1. des surfaces où la régénération-coagulation s'effectue au contact de l'air
2. des surfaces où la régénération-coagulation s'effectue au contact d'un porophore, dans notre cas le décahydrate de sulfate de sodium qui est utilisé industriellement pour générer une porosité dans les éponges préparées à partir du procédé viscose.

Nous nous appuierons sur les résultats de la bibliographie pour proposer une explication raisonnée de l'influence de la préparation des matériaux cellulosiques sur leurs propriétés d'hornification.

La première partie de ce chapitre est consacrée à une présentation des mécanismes proposés dans la littérature scientifique comme pouvant être responsables de l'apparition du phénomène d'hornification sur les produits obtenus à partir de la cellulose.

La deuxième partie décrit les matériaux et les méthodes utilisés dans le cadre de cette étude.

La troisième partie décrit les résultats obtenus et les discute et la dernière partie présente les conclusions et perspectives de cette étude.

## **2- Etude bibliographique du phénomène d'hornification**

Le terme “hornification” est utilisé pour définir une perte de la capacité de gonflement des fibres de cellulose suite au séchage. Ce phénomène a été découvert par Jayme en 1944. Cet auteur a conclu après le séchage et la re-humidification des fibres de bois que le volume interne de la fibre rétrécit à cause de changements qui ont lieu au niveau structurel.

Depuis Jayme, des recherches ont été effectuées afin d'essayer de comprendre l'origine de ce phénomène. Par exemple, [Robertson 1964; Maloney et al. 1997] ont montré que le phénomène d'hornification peut apparaître non seulement comme une conséquence du séchage et de la re-humidification mais également pendant un pressage humide.

Plusieurs mécanismes ont été proposés afin d'expliquer le phénomène d'hornification. La littérature existante sur ce sujet fait référence à l'utilisation des fibres dans l'industrie du papier, ce phénomène ayant des effets non souhaitables sur la résistance du papier.

Par la suite, nous allons rappeler les principaux mécanismes à la base du phénomène d'hornification.

### **➤ Fermeture irréversible des pores**

Un des mécanismes qui joue un rôle important dans l'apparition de l'hornification et le plus ancien identifié du point de vue historique est la fermeture irréversible des pores pendant le séchage [Stone et Scallan 1968, Thode et al. 1955]. Plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées afin de montrer l'influence de la distribution de la taille des pores au moment de l'hornification. Par la méthode de l'exclusion de soluté, [Stone et Scallan 1968] ont montré que les pores de grande et moyenne taille (2 à 20 nm) sont réduits pendant le séchage. En se basant sur des études de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), [Maloney et al. 1997] ont conclu que l'hornification entraîne la fermeture des pores de taille la plus grande. Ce dernier résultat a été confirmé par [Park et al. 2006], en utilisant des études de microcalorimétrie. Ces auteurs ont montré que dans le cas des fibres Kraft, les pores qui se ferment en premier sont ceux de plus grande taille. Des travaux similaires réalisés par [Wang 2006] soutiennent la même idée de fermeture des pores de taille la plus grande pendant le séchage.

➤ Liaisons hydrogène

Plusieurs équipes de recherche ont mentionné les « liaisons hydrogène » comme étant le mécanisme principal qui joue un rôle dans la fermeture permanente des pores quand les fibres sont séchées et re-humidifiées [Higgins et McKenzie 1963; Kato et Cameron 1999]. Récemment, [Hubbe et al. 2007] ont proposé une hypothèse concernant le rôle des liaisons hydrogène via les surfaces qui entrent en contact. Selon ces auteurs, les deux parties qui ont été séparées pour former les pores dans la paroi cellulosique se ressemblent parfaitement. En conséquence, au moment où ces deux surfaces se rejoignent pendant le séchage, la liaison qui se crée est plus intime et plus permanente. Cette hypothèse est expliquée en se basant sur ce qui se passe quand deux fibres sont maintenues ensemble par des liaisons d'hydrogène réversibles. Dans ce dernier cas, les deux surfaces ont des topographies avec des imperfections aléatoires et donc ne rassemblent pas, induisant moins de liaisons hydrogène et donc plus facilement réversibles.

➤ Réticulation

L'hypothèse de la réticulation à l'origine de l'hornification a été soutenue par plusieurs équipes de recherche. [Back 1967] a attribué ce phénomène à la création de réticulation entre les chaînes de cellulose et hémicellulose. Selon cet auteur, ce type de liaisons peut empêcher le gonflement des fibres.

➤ Réorganisation à l'intérieur de la paroi cellulaire

Un autre mécanisme suggéré pour expliquer l'hornification est une réorganisation dans la paroi de la fibre de cellulose. Selon [Clark 1978], pendant le séchage, des surfaces adjacentes de cellulose et d'hémicellulose séparées antérieurement pourraient venir en contact. La condition pour que ceci se produise est que les deux surfaces qui sont en contact direct soient suffisamment compatibles en termes de composition et d'orientation. Ceci entraîne la création des zones cristallines supplémentaires qui bloquent la ré-ouverture du pore.

➤ Formation de ponts de lactone

Un autre mécanisme proposé afin d'expliquer le phénomène d'hornification est la formation de ponts de lactone, à savoir des esters cycliques entre les groupements hydroxyle et carboxyle des chaînes polymères. Cette idée soutenue par [Lindström et Carlsson 1982] et [Diniz et al. 2004] est toujours en discussion car les expériences réalisées ne montrent pas le

développement d'une résistance à l'état humide qui serait une conséquence de la formation de lactone.

➤ Méthodes de prévention ou de retard de l'hornification

Comme nous l'avons mentionné plus haut, au moment où l'hornification se produit, les propriétés du produit final sont souvent affectées. Cependant, des méthodes peuvent empêcher son apparition.

[Higgins et McKenzie 1963] ont trouvé que l'hornification peut-être empêchée par le séchage des fibres de bois en présence des grandes concentrations de sucres à faible masse moléculaire. En utilisant cette méthode, les molécules de sucres réduisent l'hornification en se positionnant devant les groupements hydroxyles qui se trouvent à la surface et à l'intérieur des pores des fibres. Leur hypothèse a été confirmée par [Laivins et Scallan 1993; Zhang et al. 2001, Zhang et al. 2004].

En utilisant la même idée, [Klugness 1993] a précipité des particules de carbonate de calcium à l'intérieur de la paroi de la fibre. Après séchage, l'hornification a été réduite en comparaison avec les fibres non traitées.

Une autre méthode plus coûteuse mais efficace est de dérivatiser la surface des fibres juste avant qu'elles ne soient transformées en papier [Laivins et Scallan 1993]. En procédant à une acétylation partielle [Ehrnrooth et al. 1977], on induit une perte plus faible dans la capacité de gonflement des fibres. Par ailleurs, [Gruber et Weigert 1998] ont montré que l'hornification peut-être empêchée par un prétraitement des fibres avec des diéthylaziridiumchloride et diméthylacrylamide.

Des auteurs comme [Lindström et Carlsson 1982; Laivins et Scallan 1983] ont montré que la carboxyméthylation pourrait être une méthode efficace pour réduire l'hornification.

En se basant sur la même idée de modification de la surface, [Köhnke et Gatenholm 2007] ont montré que l'absorption du xylane sur la surface des fibres de bois peut réduire l'hornification.

Finalement, une méthode qui est souvent utilisée pour rétablir la capacité de gonflement, la flexibilité et la capacité de contact interfibre est le raffinage mécanique [Hubbe et al. 2007]. Dans ce procédé, les fibres sont soumises à une action mécanique qui délamine la paroi de la fibre et en conséquence rompt les liaisons hydrogène. Cependant, il est important de mentionner que cette méthode est utilisée pour des fibres recyclées et que dans certains des cas les conditions de raffinage peuvent engendrer la fragmentation des fibres.

### **3. Matériaux et méthodes expérimentales**

Afin de préserver les mêmes paramètres que ceux utilisés dans l'industrie pour la fabrication des éponges, nous avons préparé des « surfaces modèles » de sel de décahydrate de sulfate de sodium servant à faire les trous des éponges en utilisant des matériaux cellulosiques qui, selon des études antérieures, montrent une forte ou une faible capacité à la reprise d'eau après séchage.

#### *3.1 Matériaux*

Trois types de matériaux cellulosiques de base ont été utilisés afin d'obtenir des échantillons avec des caractéristiques différentes, respectivement une cellulose microcristalline, du carbamate de cellulose et de la viscose.

##### ➤ Cellulose microcristalline (Avicel)

Ce type de cellulose est obtenu par l'hydrolyse contrôlée de fibres de bois dans une solution minérale acide à une température d'environ 105°C. Grâce à l'hydrolyse qui a lieu dans ces conditions, la structure fibreuse de la cellulose est perdue. Le résultat de ce traitement est un échantillon avec un degré de polymérisation (DP) faible, en dessous de 200. Le produit obtenu est très pur en cellulose grâce à l'hydrolyse de tous les composés sauf la cellulose cristalline. Pour cette étude nous avons utilisé la cellulose microcristalline Avicel PH101 avec un DP de 170, fourni par Sigma Aldrich.

##### ➤ Carbamate de cellulose

Le carbamate de cellulose est un dérivé de cellulose obtenu par traitement chimique dont la réaction principale est celle avec l'urée, donnée par la formule suivante :



Le carbamate de cellulose a généralement un degré de substitution compris entre 0.3 et 0.6 et un DP entre 250 et 400.

Pour passer du dérivé de cellulose à la cellulose, les fibres peuvent être dissoutes dans une solution NaOH-eau et régénérée dans un bain d'acide sulfurique, suivie par une hydrolyse à 90°C.

Les échantillons de carbamate de cellulose utilisés dans notre étude nous ont été fournis par Spontex et ont un DP autour de 350.

#### ➤ Viscose

La viscose est un dérivé cellulosique obtenue par l'action de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et du disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) connue sous le nom de réaction de xanthation. Plus de détails concernant l'obtention de cellulose à partir de la viscose sont donnés dans le chapitre I.

Pour cette étude le xanthate de cellulose sous forme de pâte a été fourni par Spontex.

#### ➤ Agent porophore

L'agent porophore utilisé pour nos expériences est Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O. Le sel a été fourni par Spontex sous forme solide avec des cristaux des tailles différentes.

#### ➤ Préparation des solutions

Les échantillons “modèles” de viscose ont été obtenus en utilisant le produit, comme fourni par Spontex, sans autre préparation supplémentaire.

Pour la préparation des échantillons à base de cellulose Avicel et de carbamate de cellulose, les solutions ont été préparées dans notre laboratoire en utilisant la procédure suivante spécifique pour une solution contenant 5%cellulose/8%NaOH/eau [Egal 2006,]. Dans chaque cas, les solutions finales présentent la même composition, 5% Avicel ou de carbamate de cellulose, 8%NaOH et 87% d'eau.

La procédure employée pour la préparation des solutions de cellulose et de carbamate de cellulose est la suivante :

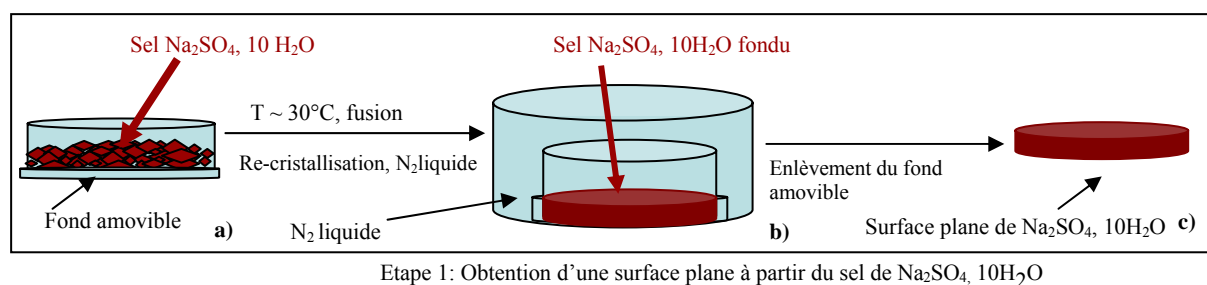
Le polymère est séché pendant une nuit dans une étuve à l'air à 50°C, afin d'éliminer l'eau absorbée par la cellulose à cause du conditionnement. Par la suite, 86% d'eau distillée est

ajoutée au polymère (Avicel ou carbamate de cellulose) séché afin de gonfler les fibres et les rendre ainsi plus accessibles. Dans un autre récipient est préparée une solution aqueuse de NaOH (12% de NaOH, 88%d'eau)). La cellulose mélangée à l'eau est ensuite refroidie à une température de +5°C et la solution de NaOH est refroidie à -6°C. Après deux heures de maintien dans ces environnements, les deux composantes sont mélangées dans les bonnes proportions à l'aide d'une spatule et placés dans un bain thermostaté à -6°C et en agitation continue à 1000 tours/min pendant deux heures.

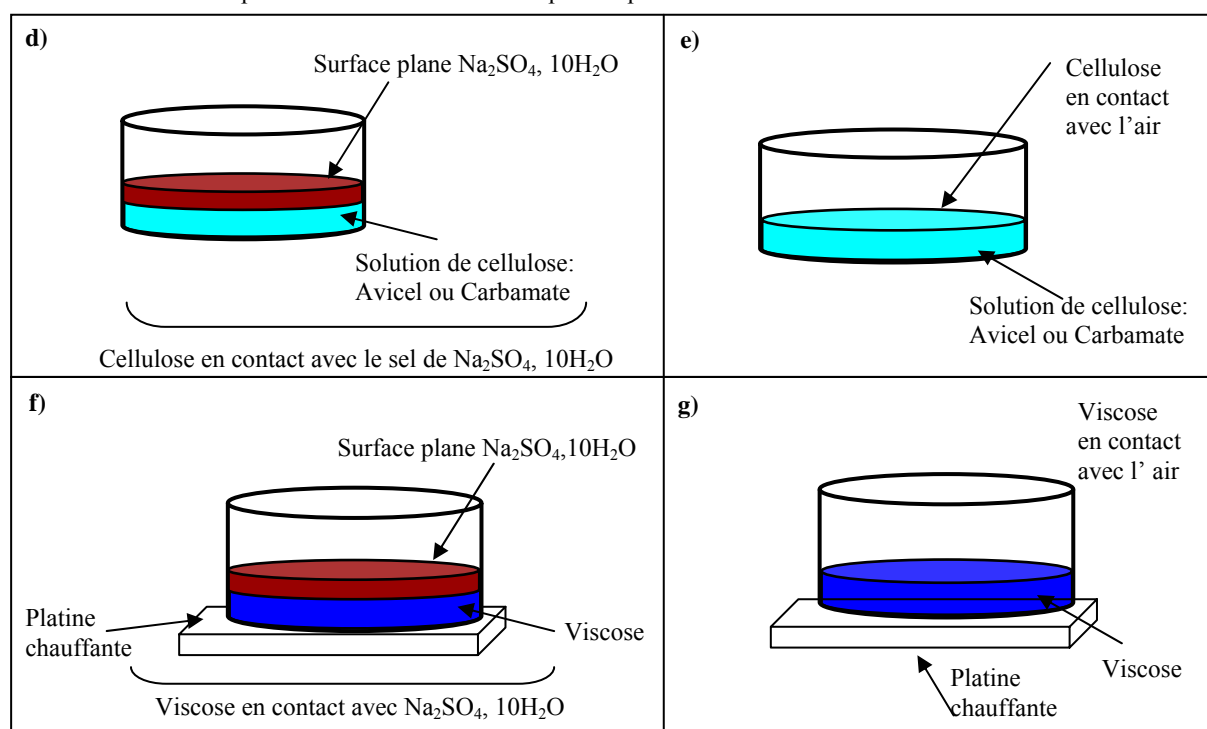
➤ Préparation des surfaces modèle

L'hornification provenant du contact et de l'adhésion irréversible entre deux surfaces d'un pore, notre projet a consisté à préparer de telles surfaces tout en maintenant les conditions qui ont lieu lors de la régénération de matériaux poreux. Deux cas ont été testés: la coagulation de la cellulose soit au contact du sel ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) soit au contact de l'air. Afin d'analyser les échantillons à l'aide des techniques de caractérisation de la surface, il est très important d'obtenir une surface plane. La Figure 1 montre de manière schématique les étapes nécessaires pour la fabrication des surfaces modèles à partir des différents types de matériaux cellulosiques.

Chaque échantillon a été préparé comme pour la fabrication des éponges: l'agent porophore a été ajouté à la solution de cellulose suivi par la suite des procédures de coagulation/régénération et lavage.



Etape 2: Obtention d'une surface plane à partir des solutions à base de cellulose



**Figure 1:** Etapes de fabrication des surfaces modèles: – Etape 1: Obtention d'une surface plane à partir des cristaux de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; Etape 2: Obtention d'une surface plane de cellulose

a) Déshydratation des cristaux de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; b) re-cristallisation; c) récupération de la surface plane; d) cellulose Avicel ou carbamate en contact avec le sel; e) cellulose Avicel ou carbamate en contact avec l'air; f) cellulose viscose en contact avec le sel; g) cellulose viscose en contact avec l'air

La première étape (fig. 1) est dédiée à la fabrication d'une surface plane à partir de sel porophore de décahydrate de sulfate de sodium fourni par Spontex. Ceci est une étape très délicate car la surface obtenue doit être assez solide pour être facilement manipulée et en



même temps assez plane pour faciliter la fabrication de films. Donc, le moyen le plus facile pour fabriquer une surface plane à partir de cristaux est de recristalliser par contact avec de l'azote liquide les cristaux décahydratés. Pourtant, la surface obtenue est très cassante et difficile à récupérer une fois obtenue. Il a donc fallu fabriquer un récipient capable de résister à très basse température (et l'action de l'azote liquide) et qui ensuite puisse permettre de récupérer facilement la surface obtenue. La solution trouvée est un récipient en téflon avec un fond amovible. Ceci a été fabriqué au Cemef. La procédure de fabrication de la surface plane des cristaux est la suivante: les particules de sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  sont séchées à  $\approx 33^\circ\text{C}$  dans un cristalliseur en Téflon avec un fond amovible fabriqué au laboratoire (figure 1a). Par la suite, les cristaux sont recristallisés dans un bain d'azote liquide (figure 1b); ensuite, la surface plane de cristaux qui est en contact avec le fond en téflon est récupérée à l'aide du fond amovible du cristalliseur (figure 1c).

*La deuxième étape (fig.1)* consiste dans la fabrication d'une surface plane à partir des trois types de produits cellulosiques: Avicel, carbamate et viscosse. Pour y arriver, les produits cellulosiques sont placés soit en contact avec la surface de sel soit avec l'air. Dans le cas des échantillons de cellulose Avicel et de carbamate de cellulose, les solutions sont placées en contact avec le sel et sont ensuite gélifiées dans un cristalliseur couvert à température ambiante (figure 1d). Afin d'obtenir des surfaces de cellulose en contact avec l'air, les solutions sont directement placées dans un cristalliseur jusqu'à gélification. En conséquence la surface de dessus des échantillons est en contact avec l'air (figure 1e). Nous allons nous référer par la suite à cet échantillon comme "contact air".

Pour les échantillons de viscosse, après avoir placé celle-ci en contact avec les cristaux, le système est chauffé à  $90^\circ\text{C}$  afin de coaguler la cellulose et fondre les cristaux (figure 1f). Pour la viscosse contact air, la même procédure de chauffage a été suivie, mais sans rajouter les cristaux (figure 1g).

*La troisième étape* est consacrée au lavage et séchage de chaque surface modèle. Le lavage de chaque échantillon est réalisé avec de l'eau jusqu'à ce que le pH atteint soit identique à celui de l'eau de lavage. Afin de vérifier si l'agent lavant a une influence sur les caractéristiques de surface du produit final, deux types de lavage ont été réalisés : avec de l'eau distillée et de l'eau du robinet. Les films obtenus sont ensuite récupérés à l'aide d'une cuillère afin d'éviter de les casser et garder leur surface intacte. Le séchage a été effectué dans des boîtes de Pétri à  $50^\circ\text{C}$  dans une étuve à l'air. Après séchage, les films obtenus ont des caractéristiques

différentes à savoir que les échantillons obtenus à partir de solutions carbamate et Avicel montrent un aspect blanc plutôt opaque et sont fragiles et cassants tandis que les films obtenus à partir de la viscose sont blancs, transparents et beaucoup plus flexibles et faciles à manipuler.

### *3.2 Méthodes expérimentales*

Afin d'analyser les propriétés de surface de ces échantillons, deux types d'analyse ont été réalisés. D'une part la morphologie des échantillons a été étudiée à l'aide de la Microscopie Electronique à Balayage (SEM) et la Microscopie à Force Atomique (AFM). D'autre part pour obtenir des informations liées à la nature chimique des échantillons, nous avons fait appel à la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).

#### Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage a été employée afin d'analyser la morphologie des surfaces modèles avant et après séchage. Tous les échantillons ont été analysés en mode environnemental qui permet d'observer les échantillons sans traitement supplémentaire de surface. Pour les échantillons à l'état humide, la température a été maintenue à  $+5^{\circ}\text{C}$ , pour une pression 5.2 bars dans la chambre du microscope. La tension a été fixée à 15kV et le détecteur utilisé a été le GSE. Pour les échantillons à l'état sec, les observations ont été effectuées en mode de haut vide à température ambiante ; la même tension (15kV) a été utilisée avec un détecteur BSE.

#### Microscopie à Force Atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique a été utilisée afin d'analyser et corréler la morphologie des échantillons avec les propriétés mécaniques de surface. Des essais d'observation des surfaces ont été effectués tout d'abord sur des échantillons dans l'état humide (gonflés par l'eau) mais le système mis en place (support métallique avec un scotch double face sur lequel est attaché l'échantillon) n'est pas suffisant pour empêcher le déplacement de l'échantillon et permettre le bon déroulement de la mesure. En conséquence, les observations ont été effectuées à température ambiante dans des conditions sèches et avec le mode modulation d'amplitude dit « tapping » de l'AFM. Le but de cette analyse est d'obtenir des informations sur les propriétés viscoélastiques du matériau et principalement de voir si des phases ayant des propriétés

mécaniques différentes sont présentes. L'AFM utilisé est un PicoMaps & Pico Plus Molecular Imaging / Agilent. Les images ont été traitées en utilisant le logiciel Gwyddion,

#### Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de Photoélectrons X a été employée pour analyser la nature chimique des surfaces modèles des éponges. Plus particulièrement nous nous sommes intéressés aux différents types de liaisons chimiques que l'atome de carbone pourrait former avec les autres éléments chimiques présents à la surface du matériau. Autrement dit, cette technique donne des informations sur les éléments liés à la macromolécule de cellulose par liaison chimique. Les analyses ont été effectuées avec un XPS Riber MAC2.

Les échantillons ont été excités avec des rayons X sur une surface de 400  $\mu\text{m}$ . Sur chaque échantillon, trois scans ont été effectués en utilisant une radiation monochromatique Al  $K_{\alpha}$ , 12 keV, 6 mA.

## 4. Résultats et discussions

### 4.1 Obtention des films de cellulose

Nous appellerons dans ce qui suit **cellulose Avicel** les échantillons obtenus par coagulation d'une solution de cellulose microcristalline dans NaOH-eau, **cellulose carbamate** les échantillons obtenus par régénération et coagulation d'une solution de carbamate de cellulose dans NaOH-eau et **cellulose viscose** les échantillons obtenus par coagulation de la viscose.

### 4.2 Observations des surfaces des films obtenus par Microscopie Electronique à Balayage

Les trois classes de films de cellulose préparés à base d'Avicel, de viscose ou de carbamate de cellulose analysés dans un état humide ou sec montrent des morphologies différentes en fonction de la surface analysée (en contact avec l'air ou en contact avec le sel, lors de la régénération) mais aussi en fonction de l'agent de lavage. Le Tableau 1 donne une vue d'ensemble de la morphologie observée pour chaque échantillon.

			Type de lavage	
			Eau de robinet	Eau distillée
Morphologie des échantillons de cellulose observés à l'état humide	Avicel	Contact air	Surface lisse avec des traces de $\text{CaCO}_3$	Surface lisse
		Contact sel	Surface poreuse avec des traces de $\text{CaCO}_3$	Surface poreuse
	Carbamate	Contact air	Surface lisse avec des traces de $\text{CaCO}_3$	Surface lisse
		Contact sel	Surface poreuse avec des traces de $\text{CaCO}_3$	Surface poreuse
	Viscose	Contact air	Surface poreuse avec des traces de $\text{CaCO}_3$	Surface poreuse
		Contact sel	Surface poreuse avec des traces de $\text{CaCO}_3$	Surface poreuse
Morphologie des échantillons observés à l'état sec	Avicel	Contact air	Surface poreuse avec des traces de $\text{CaCO}_3$	Surface poreuse
		Contact sel	Surface poreuse avec des traces de $\text{CaCO}_3$	Surface poreuse
	Carbamate	Contact air	Surface poreuse avec des traces de $\text{CaCO}_3$	Surface poreuse
		Contact sel	Surface lisse avec traces of $\text{CaCO}_3$	Surface poreuse
	Viscose	Contact air	Surface poreuse avec des traces de $\text{CaCO}_3$	Surface poreuse
		Contact sel	Surface poreuse avec des traces de $\text{CaCO}_3$	Surface poreuse

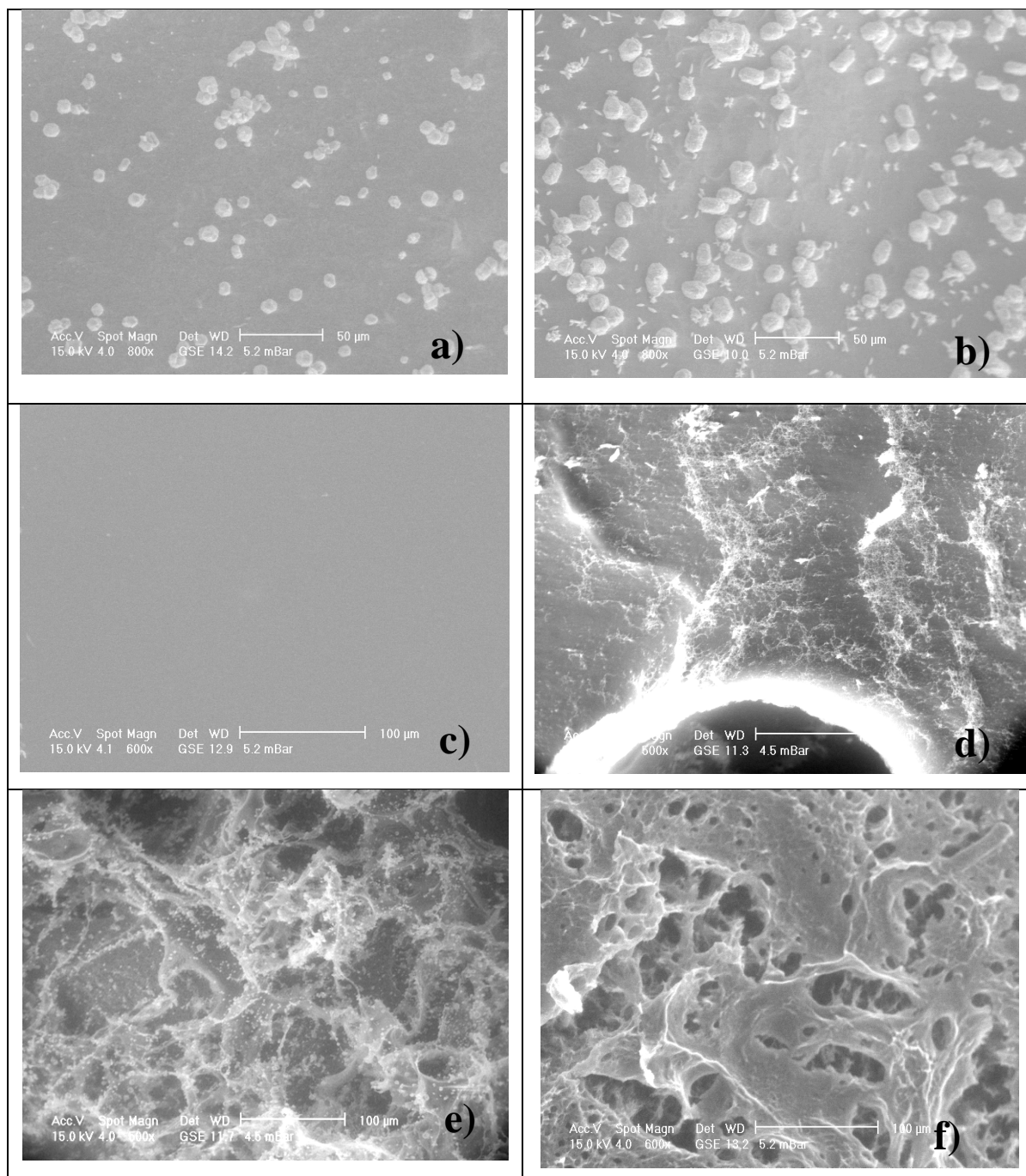
**Tableau 1:** Morphologie des surfaces des différents échantillons observés par microscopie électronique à balayage.

Chaque échantillon analysé dans des conditions humides ou sèches montre globalement les mêmes caractéristiques. La différence est plus évidente entre les échantillons fabriqués avec différents procédés. Cependant, il est important de mentionner qu'une réduction de la porosité a été observée en passant de l'état humide à l'état sec pour les échantillons ayant une structure poreuse.

Dans l'état humide ou sec, les échantillons de cellulose Avicel et cellulose carbamate en contact avec l'air, lavés à l'eau du robinet montrent une surface lisse avec la présence des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  à la surface du matériau. Les *Figures 2a et 2b* montre ce type de morphologie. La composition chimique de ces cristaux a été identifiée à l'aide de mode EDS (Analyse Élémentaire) du microscope électronique, qui donne des informations sur la nature chimique des zones observées.

Les échantillons de cellulose Avicel et cellulose carbamate lavés à l'eau distillée montrent des surfaces encore plus lisses puisque il n'y a plus aucune trace de carbonate de calcium, que les échantillons soient analysés à l'état humide ou l'état sec. Un exemple de cellulose carbamate en contact avec l'air est montré dans la *figure 2c*. En contraste avec les échantillons de cellulose Avicel et cellulose carbamate, la cellulose visqueuse montre une morphologie poreuse même en absence de contact avec l'agent porophore. Les cristaux de  $\text{CaCO}_3$  sont toujours présents à la surface des échantillons lavés à l'eau de robinet. La structure poreuse des échantillons est due à un dégagement de gaz lors de la régénération. Pendant les étapes de coagulation/régénération [*ref. 1- précis de chimie de la cellulose*], le xanthate se décompose et engendre l'émission de gaz comme  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$ . Cette réaction chimique induit donc une structure très poreuse du matériau, avec une structure de pores ouverte. Un exemple de la cellulose visqueuse en contact avec l'air et lavée avec l'eau distillée est donnée dans la *figure 2d*.

En ce qui concerne les échantillons placées en contact avec les cristaux de sel, toutes les surfaces analysées montrent un structure poreuse avec ou sans la présence des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  en fonction du type d'eau utilisé pour le lavage. Un exemple de cellulose visqueuse et cellulose Avicel en contact avec les sels de décahydraté de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est donné dans les images des *figures 2e et 2f*

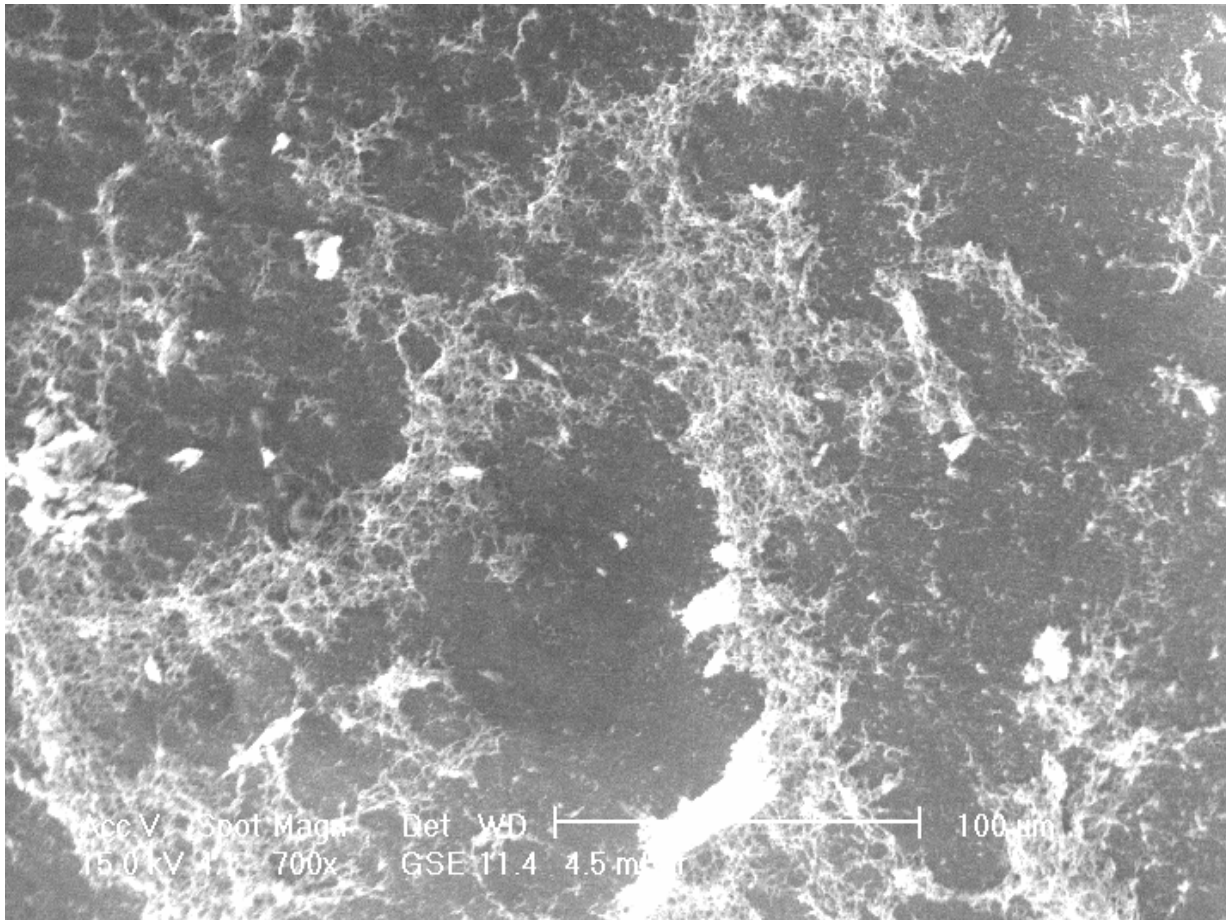


**Figure 2:** Micrographies obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (Mode Environnemental): a) surface cellulose Avicel/air, lavée avec eau de robinet; b) surface cellulose carbamate /air, lavée avec eau du robinet; c) surface cellulose carbamate/air, lavée à l'eau distillée; d) surface cellulose viscose/air, lavée à l'eau distillée; e) surface cellulose viscose/sel porophore, lavée à l'eau distillée; f) surface cellulose Avicel/sel porophore, lavé à l'eau distillée

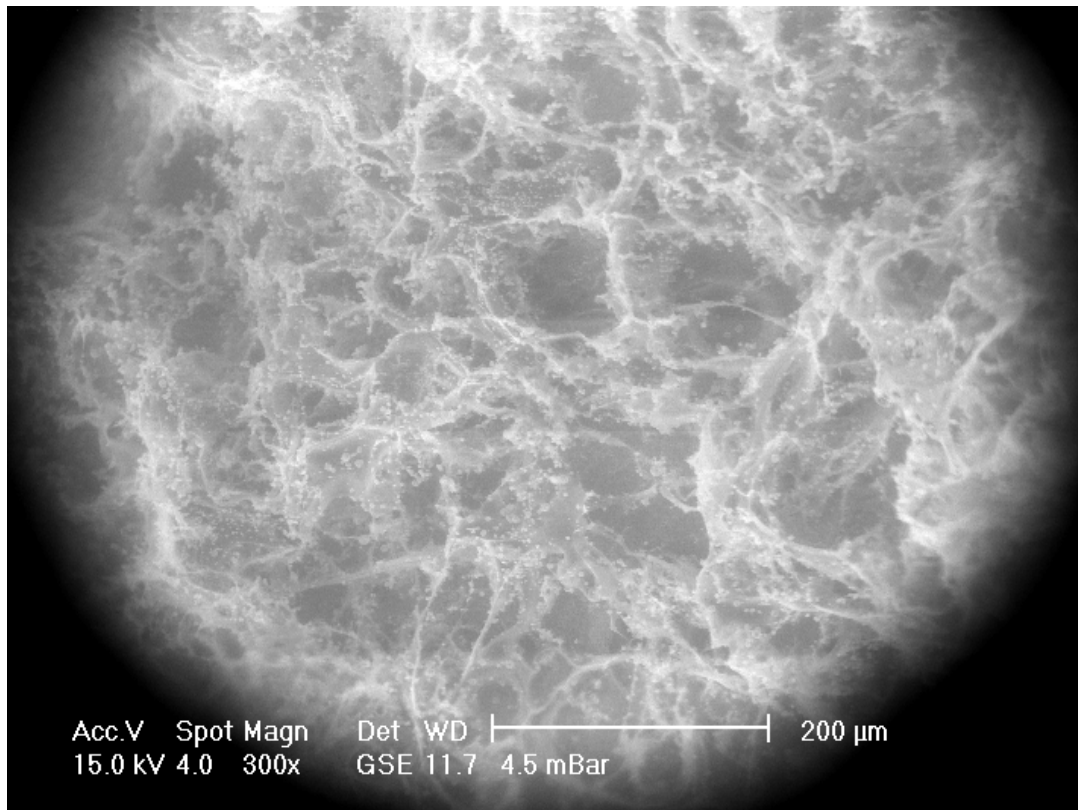
Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, la fermeture irréversible des pores est beaucoup plus marquée pour les produits préparés par des voies de solutions-coagulation que



pour les produits préparés à partir de la viscose. Nous avons donc examiné plus en détail la morphologie des surfaces de cellulose viscose ci-dessous:



Echantillon de cellulose viscose en contact avec l'air.



Echantillon de cellulose visqueuse en contact avec les cristaux

Nous pouvons donc conclure que les surfaces préparées à partir de la visqueuse présentent un profil très tourmenté, dû à la production des bulles de gaz lors de régénération alors que les surfaces préparées à partir des solutions (cellulose Avicell et cellulose carbamate) sont beaucoup plus lisses. Ceci est particulièrement visible sur les photos 2d et 2e.

La présence des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  sur la surface des échantillons est une information importante pour les analyses qui vont suivre car la présence du  $\text{CaCO}_3$  peut influencer les analyses en AFM. Afin d'effectuer des analyses plus détaillées sur la morphologie et obtenir des informations sur les propriétés de surface, des analyses supplémentaires ont été effectués par Microscopie à Force Atomique.

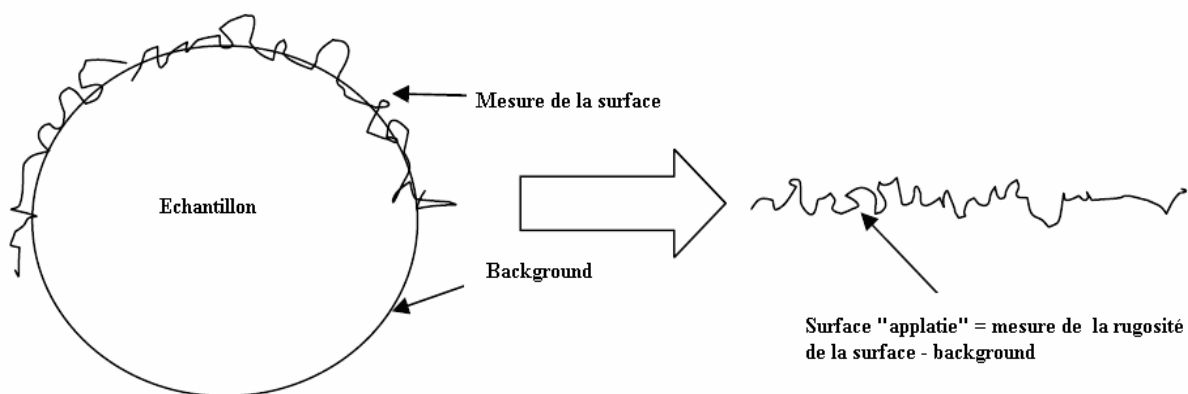
#### 4. 3. Observations par Microscopie à Force Atomique (AFM)

Les analyses AFM donnent des informations sur la morphologie à une échelle petite et nous avons analysé des zones de  $4\mu\text{m}$  par  $4\mu\text{m}$ . Le mode d'analyse utilisé (tapping) permet de visualiser la structure de la surface et d'obtenir une information sur ses propriétés mécaniques. Les informations sur la morphologie sont obtenues à partir des images



d'amplitude. Les images en contraste de phase donnent des informations sur la structure du matériau, en repérant des zones de propriétés mécaniques différentes. Comme mentionné dans la partie méthodes expérimentales, toutes les mesures effectuées à l'aide d'AFM ont été réalisées dans un environnement sec (à température ambiante). Une autre précision qui doit être faite ici est que l'observation a été réalisée sur les échantillons lavés à l'eau distillée. Les cristaux de carbonate de calcium observés à l'aide de MEB sur la surface des échantillons lavés à l'eau du robinet pouvant induire une interférence à l'approche de la pointe vers la surface et empêcher les mesures.

Les surfaces de cellulose Avicel et de cellulose carbamate obtenues en contact avec l'air montrent des morphologies très similaires. Des exemples d'images amplitude de ces échantillons sont montrés sur la *Figure 4a et 4c*. La rugosité moyenne mesurée pour la cellulose Avicel est de 28,2 nm et pour la cellulose carbamate de 19,2 nm. La rugosité a été mesurée après avoir choisi un polynôme de 2ème degré. Le degré du polynôme est choisi afin de diminuer le bruit qui est enregistré lors de la mesure (comme montré dans la figure 3). Le schéma de la figure 3 explique le principe de l'analyse des données lors de la mesure de la rugosité. Au moment de la mesure, des données brutes sont obtenues, représentant la surface mesurée plus le bruit de fond. Afin d'analyser ces données, il faut donc aplatir la surface tout en préservant la rugosité de la surface et en écartant le bruit de fond. Afin de diminuer le bruit nous avons utilisé un polynôme de degré 2.

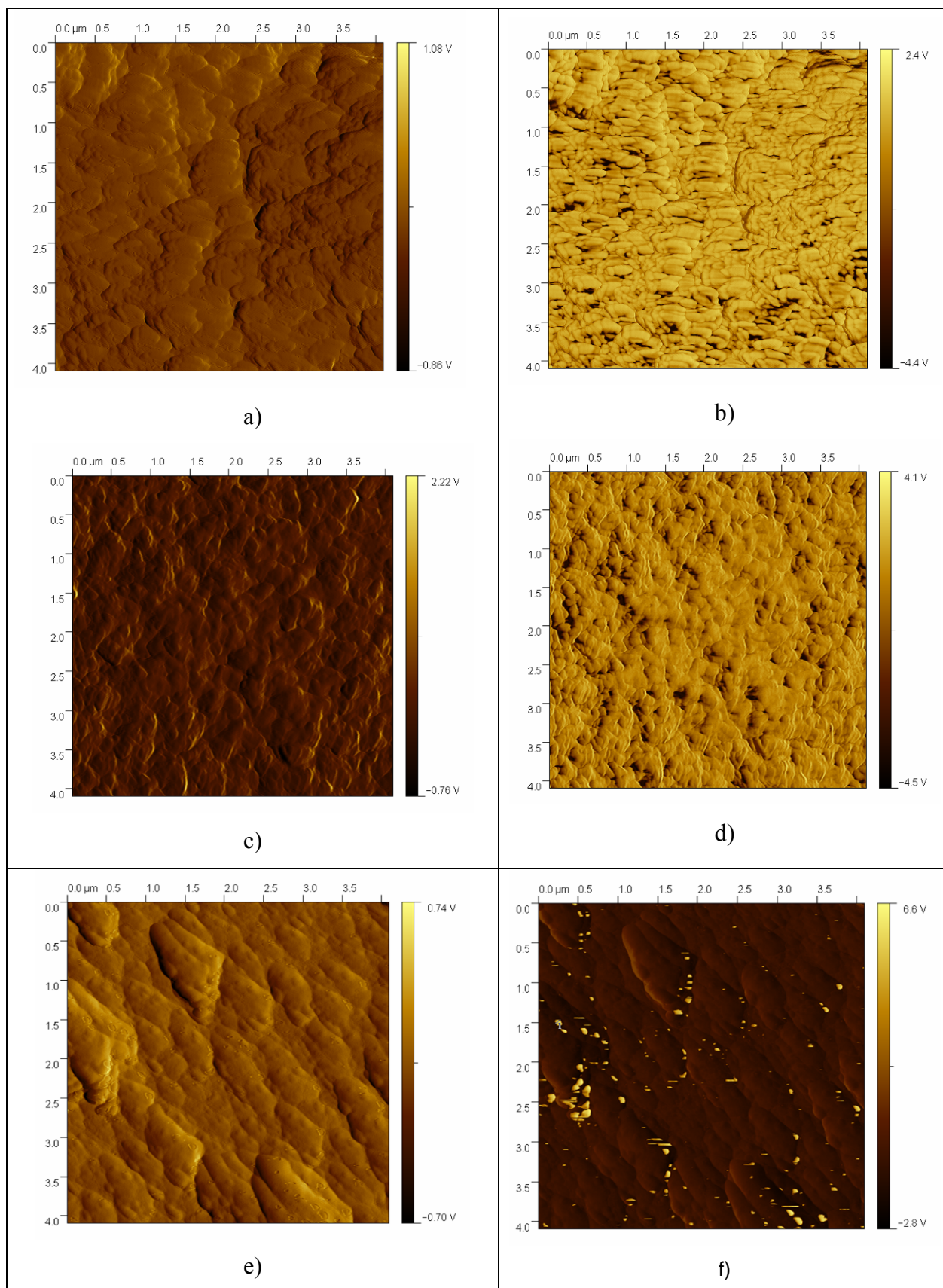


**Figure 3 :** Schéma de traitement des données brutes (d'après la thèse M. Desse - 2008)

Une morphologie plus détaillée obtenue par les images en contraste de phase (fig.4b et 4d) montre que les deux échantillons présentent des structures allongées orientées dans la même direction et avec des tailles comprises 0,2 et 05  $\mu\text{m}$ .

En plus des caractéristiques structurales, les images en contraste de phase donnent des informations sur l'évolution du matériau en termes de propriétés de surface. Selon [Magonov et Reneker 1997], la fréquence d'oscillation de ces images peut fournir des informations sur les propriétés mécaniques de surface. En conséquence, quand le rapport entre l'amplitude d'oscillation de la valeur fixée ( $A_{sp}$ ) et l'oscillation libre de l'échantillon est proche de 1, les zones les plus claires correspondent à des matériaux durs et les zones les plus foncées correspondent à des matériaux plus mous. C'est le cas de nos conditions expérimentales. En se basant sur ces paramètres, on peut supposer que les échantillons de cellulose Avicel et de cellulose carbamate sont des matériaux rigides avec une seule phase. En comparant les trois matériaux nous ferons par la suite quelques hypothèses concernant la différence de propriétés mécaniques des échantillons analysés.

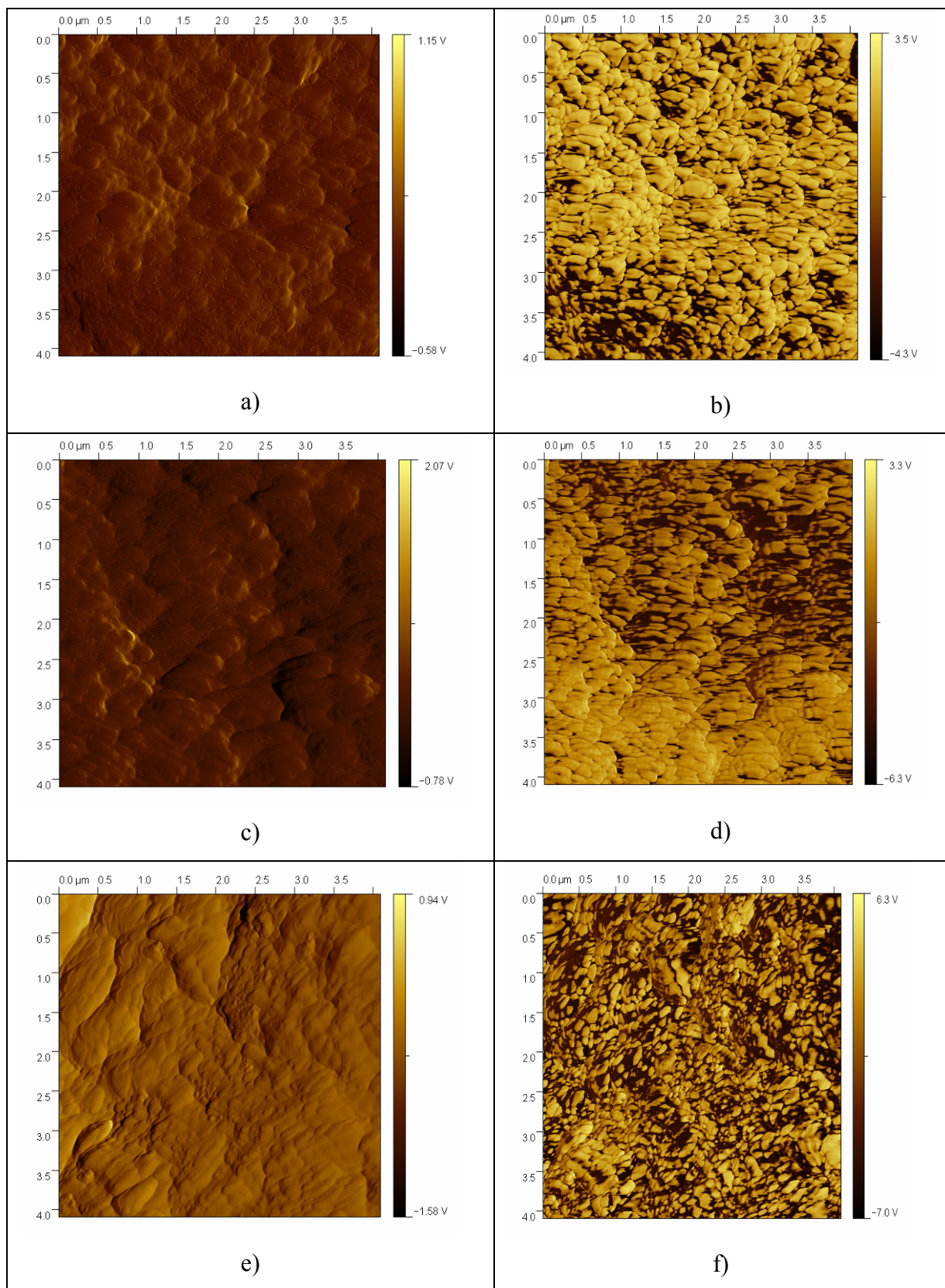
En contraste avec les caractéristiques de surface observées sur les échantillons de cellulose Avicel et de cellulose carbamate, les échantillons de cellulose viscose montrent des caractéristiques différentes. La valeur de la rugosité moyenne trouvée pour la cellulose viscose est plus faible en comparaison avec les deux autres échantillons en contact avec l'air, environ 12,7 nm. La morphologie de la surface observée avec les images en contraste de phase (figure 4e), indique la présence de structures allongées avec des tailles supérieures à celles observées pour les autres échantillons (0,5 à 1.5  $\mu\text{m}$ ). Une autre caractéristique importante est la présence des zones plus claires observées sur les images en contraste de phase. On peut supposer qu'en terme de propriétés de surface cet échantillon présente des propriétés de surface différentes, avec la présence de zones dures et molles sur une même surface. En se basant sur les études de [Magonov et Reneker 1997], nous pouvons déduire que les propriétés de surface de la cellulose viscose sont différentes de celles de la cellulose Avicel et Carbamate. Autrement dit, nous pouvons conclure que la cellulose viscose est un matériau plus flexible que les deux autres types de cellulose. Notre hypothèse est soutenue également par l'observation faite pendant la préparation des échantillons pour l'analyse où les échantillons Avicel et carbamate se sont montrés très fragiles et cassants, difficiles à manipuler, alors que la cellulose viscose a été très facile à manipuler et très déformable.



**Figure 4:** Images AFM des échantillons de cellulose Avicel (a, b), cellulose carbamate (c, d) et cellulose viscose (e, f) en contact avec l'air. Colonne de gauche : images en amplitude; colonne de droite : images en contraste de phase

En ce qui concerne les échantillons en contact avec le sel de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , ils montrent globalement un autre type de morphologie et de propriétés de surface. Cependant, des similarités avec le cas du « contact avec l'air » ont été observées sur les échantillons de cellulose Avicel et de cellulose carbamate. Un exemple de type d'images obtenu sur ces échantillons est donné dans les figures 5b et d. En comparaison avec les échantillons « contact air », on peut observer que la surface du matériau montre une différence de propriétés mécaniques données par les deux types de zones colorées. Il semble que le contact de la surface avec le sel ne change pas l'orientation de la structure (observée dans le cas du « contact air ») mais induit un changement aux propriétés de surface montrées par la présence des zones dures et molles. Cependant il est important de mentionner que la phase prédominante pour les échantillons de cellulose Avicel et de cellulose carbamate est la phase « dure », comme dans le cas du « contact air ». Par ailleurs, la longueur et largeur des structures observées dans les images en contraste de phase sont entre 0,1 et 0.5  $\mu\text{m}$ .





**Figure 5:** Images AFM des échantillons en contact avec le sel de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – cellulose Avicel (a ; b) cellulose carbamate (c ; d) et cellulose visqueuse (e ; f). Colonne gauche : images en amplitude ; colonne droite : images en contraste de phase

Il est très important de noter que les images en contraste de phase de la cellulose visqueuse en contact avec le sel montrent une structure assez différente en comparaison avec les deux autres échantillons (figure 5f). L'orientation du matériau semble être complètement aléatoire avec une mélange de structures plutôt « petites » d'environ 0.2  $\mu\text{m}$ . La structure aléatoire est confirmée également par la variation des zones claires et foncées, où contrairement aux autres échantillons, aucune phase est prédominante.

L'analyse de surface effectuée par AFM ne donne pas de résultat très probant concernant de possibles différences de morphologies capables d'expliquer des différences d'hornification de ces trois modes de préparation de matériaux poreux, dû à la forte rugosité des surfaces.

#### 4.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Comme nous avons procédé pour les analyses par AFM et afin d'éviter les difficultés qui peuvent apparaître à cause de la présence des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  sur la surface de l'échantillon, les analyses ont été effectuées sur des échantillons qui ont été lavés à l'eau distillée.

Les spectres obtenus sont en accord avec la littérature [Montplaisir et al.2008] et correspondent aux liaisons chimiques classiques de la cellulose.

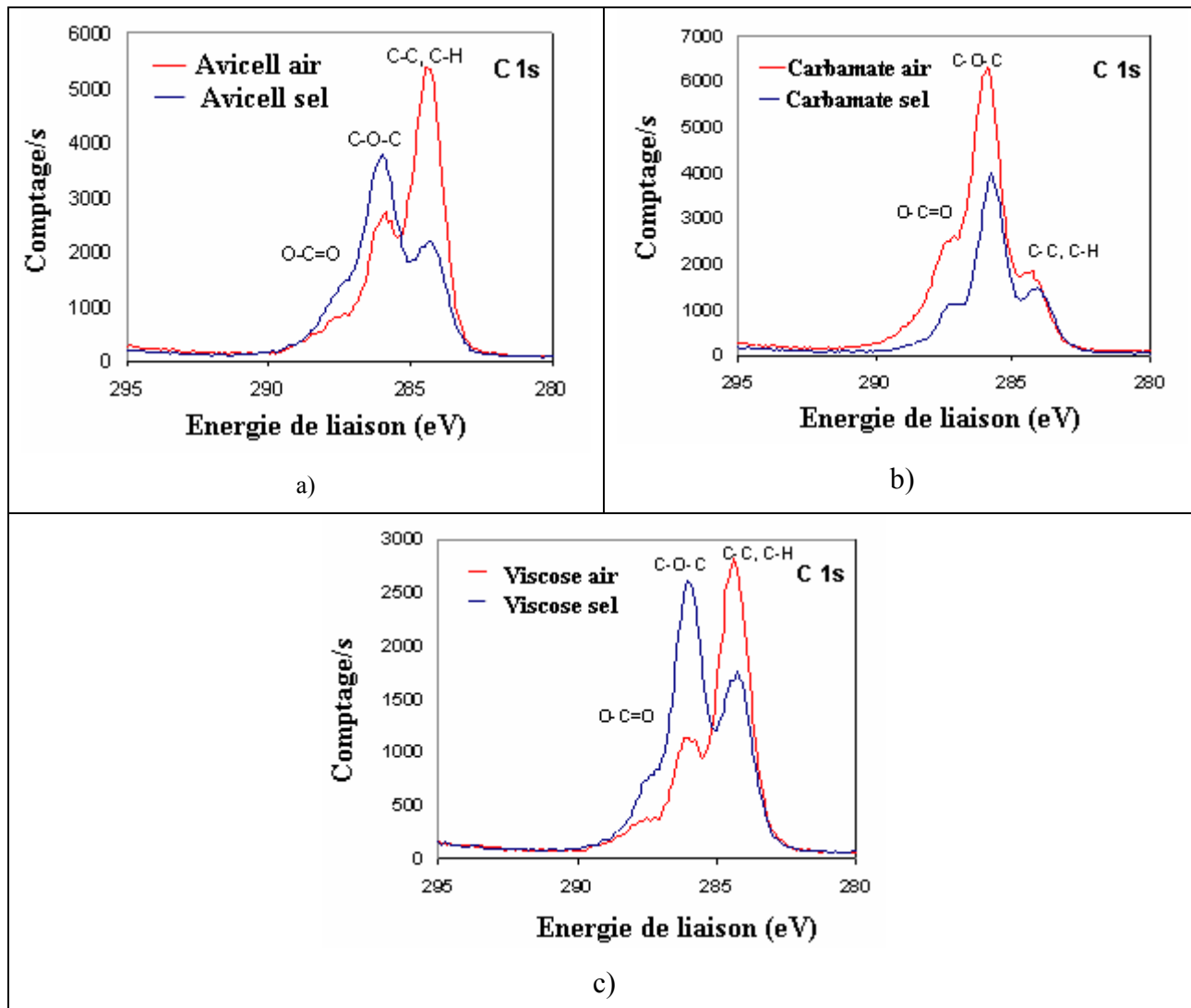
Le tableau 2, présente les résultats obtenus sur les trois types de cellulose en contact avec l'air et le sel de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Les analyses ont été effectuées sur trois positions différentes de chaque échantillon, nommées position 1, position 2 et position 3. Les résultats présentés dans le tableau représentent une moyenne des trois mesures.

Echantillon	C	O	N	F	Si
Avicel "contact air"	72.2	26.1	0.5	-	0.4
Avicel "contact sel"	62.4	35.5	0.7	-	1.4
Carbamate "contact air"	59.8	38.1	0.7	-	1.2
Carbamate "contact sel"	59.1	38.4	1.0	-	2.4
Viscose "contact air"	71.6	24.2	0.4	0.4	3.0
Viscose "contact salt"	61.9	34.2	0.5	0.1	3.4

**Tableau 2:** Composition de la surface pour les échantillons Avicel, carbamate et viscose mesurée par XPS

Il peut être observé qu'en plus des éléments comme le carbone et l'oxygène correspondant aux éléments de la cellulose, trois autres éléments (azote, fluor et silicium) sont détectés sur la surface des échantillons. On suppose que la présence de ces éléments est due à des impuretés liés à l'environnement dans lequel les échantillons ont été préparés. Cependant, il est important de voir si la cellulose pourrait être liée à ces éléments par liaisons chimiques.

En fonction de l'énergie de liaison, les spectres XPS donnent des informations sur le type de liaison. Quand le carbone est lié uniquement aux atomes de carbone, le pic est positionné à une énergie de liaison de 284,8 eV. Si un autre élément comme l'oxygène est lié au carbone, le pic est déplacé à des énergies plus grandes. Les spectres de la figure 7 a,b,c montrent que le carbone est lié uniquement au carbone et à l'oxygène, montrant que l'on est seulement en présence de cellulose.



**Figure 7:** Ajustement du pic C1s du carbone - a) cellulose Avicel; b) cellulose carbamate; c) cellulose viscosse

Pour tous les trois cas, le pic de carbone a été ajusté selon trois composantes : une composante « C1 » appartenant à la liaison C-C ou C-H, une composante « C2 » appartenant à la liaison C-O et une composante « C3 » appartenant la liaison O-C=O. Les résultats sont résumés dans le Tableau3.

Designation Pic	C1	C2	C3
Energie de liaison d'un pic	~ 284.8 eV	~ 286.4 eV	~ 288 eV
Liaison correspondante	C-C	C-O	O-C-O
Avicel "contact air"	55.0%	35.3%	9.8%
Avicel "contact sel"	30.6%	50.0%	19.4%
Carbamate "contact air"	15.4%	65.2%	19.4%
Carbamate "contact sel"	22.7%	61.1%	16.2%
Viscose "contact air"	64.8%	27.3%	7.9%
Viscose "contact sel"	34.2%	51.1%	14.7%

*Table 3: Energies de liaison pour le type de liaison du carbone et leur pourcentage*

Même si les trois surfaces montrent des traces de Si et N sur la surface, des différences entre le pourcentage des liaisons peuvent être identifiés. Plus précisément, la quantité de liaisons C-O-C et C-O augmente pour les échantillons “contact sel en comparaison avec les échantillons « contact air ». Ceci est le cas pour la cellulose Avicel et la cellulose viscose mais pas pour les échantillons cellulose carbamate. Nous n’avons pas d’explication claire pour ce phénomène qui peut provenir d’une erreur d’analyse. Néanmoins ces résultats sont en accord avec [Vazquez et al.2008] et [Zhao et al. 2008] qui ont trouvé que les films avec un caractère hydrophilique plus prononcé montrent une oxydation plus forte. Ceci pourrait être le cas des échantillons viscose en contact avec le sel de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  pour qui, selon les analyses XPS, l’oxydation est plus forte. En conséquence, les résultats obtenus par analyses XPS pourrait soutenir l’hypothèse faite suite aux analyses AFM, où la cellulose viscose a montré une structure différente des deux autres matériaux.

Les résultats obtenus par analyses XPS montrent que, mises à part les liaisons typiques de la cellulose, aucune autre liaison est présente à la surface du matériau et on peut donc conclure que la chimie de la surface n’est pas à l’origine des différences d’hornification de ces différents matériaux.



## 5. Conclusions

Le but de ce chapitre était de rechercher si des différences de morphologie ou de composition de la surface de produits cellulosiques pouvaient être mis en évidence et ainsi permettre de comprendre pourquoi certains produits présentent une hornification forte alors que d'autres ont une grande capacité à la reprise d'eau.

Pour cela, des surfaces modèles ont été préparées à partir de trois sources, la viscose, une solution de cellulose et une solution de carbamate de cellulose.

Les analyses MEB ont permis d'obtenir des informations sur la morphologie des échantillons et ont révélé des différences pour les deux types de surfaces soit en contact avec l'air soit en contact avec l'agent porophore. Concrètement, tous les échantillons de cellulose viscose ont montré une morphologie très poreuse, tandis que les échantillons de cellulose carbamate et cellulose Avicel ont montré une structure poreuse uniquement sur le cas « contact sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  ». Les résultats d'AFM n'ont pas permis de mettre en évidence des différences très marquantes à cause de la rugosité importante des surfaces à grande échelle, supérieure à la dizaine de micron. Les analyses XPS porophore ont clairement montré qu'il n'y avait pas de différences significatives de composition chimiques entre les différentes surfaces.

Ceci nous permet de proposer une hypothèse capable d'expliquer pourquoi les pores des produits préparés à partir de la viscose montrent de bonnes capacités de ré-hydratation. Nous pensons que le facteur principal est la topologie de la surface. Lorsque la surface est peu rugueuse à très petite échelle, les surfaces des pores peuvent entrer en contact lorsque l'eau est évacuée et des liaisons hydrogène nombreuses peuvent se créer. Celles-ci seront difficiles à casser et le pore ne pourra pas se ré-ouvrir. Par contre, si une rugosité à petite échelle se superpose à la rugosité à grande échelle, l'élasticité du matériau ne permettra pas un contact étendu entre les deux surfaces du pore et peu de liaisons hydrogène pourront se mettre en place, offrant la possibilité pour le pore de se ré-ouvrir. Or l'existence d'une micro-rugosité est le cas des produits préparés à partir du procédé viscose, où le dégagement gazeux génère des petits trous. Ce phénomène est très clairement mis en évidence par microscopie électronique à balayage.

On peut donc supposer que le phénomène d'hornification est difficile à contrer, sauf à pouvoir créer une rugosité des parois des pores.

## **Références**

Back Ernst L., Thermal auto-crosslinking in Cellulose Material, *Pulp and Paper Magazine of Canada*, (1967), 165-171

Gavillon R. , Budtova T. Aerocellulose: new highly porous cellulose prepared from cellulose-NaOH aqueous solutions, *Biomacromolecules*, 9, 269-277 (2008).

Chevalier C., Chanzy H., Wertz J-L., Procédé de fabrication de produits alvéolaires cellulés 2003, Patent European Patent EP0897411 (Pub. No. WO97/42259)

Clark J. d'A., Pulp technology and treatment for Paper, A pulp and paper book, (1978), Miller Freeman Publications, Inc. San Francisco, 504-5032

Dalbe B., Elaboration d'un nouveau procédé d'obtention d'une structure cellulaire de cellulose, Thèse de doctorat, université de Grenoble, 1988

Diniz J.M.B.F., Gil M. H., Castro J. A. A. M. Hornification - its origin and interpretation in wood pulps, *Wood Science Technology* (2004), 37 (2004) 489–494

Egal M., PhD Structure and properties of cellulose/NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis (2006)

Ehrnrooth E., Htun M., Ruvo A., Esterification as a means of improving the properties of one-dried fibres, Paper Technology Department, Swedish Forest Products, (1977), Research Laboratory, Stockholm, Sweden

Fink H.P., Gensrich J., Voges M., Bruck M., the Carbacell process: an environmentally friendly alternative for cellulosic man-made fibre production, Proceedings of the 6th Asian Textile Conference, Hong Kong, August 22-24, p7, 2001

Gao C., Wan Y, Yang C, Dai K, Tang T, Luo H et Wang J, Preparation and characterization of bacterial cellulose sponge with hierarchical pore structure as tissue engineering scaffold, *Journal of Porous Materials* (2010), DOI: 10.1007/s10934-010-9364-6

Gruber E., Weigert J., Chemische Modifizierung von Zellstoffen zur Verminderung ihrer Verhornungsneigung, *Das Papier* (1998), 20-26

Higgins H. G., McKenzie A. W., The structure and properties of paper, XIV. Effects of drying on cellulose fibres and the problem of maintaining pulp strength, *Appita Journal* (1963), 16 (6), 146-163

Hubbe Martin A., Venditti R. A., Orlando R. R., How fibers change in use, recycling, *Bioresources* (2007), 2 (4), 739-788

Kato K. L., Cameron R. E., A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification, *Cellulose*, (1999), 6, 23-40

Klugness H. J., Recycled fiber properties as affected by contaminants and removal processes, *Progress in Paper Recycling* (1993), 71-81

Köhnke T., Gatenholm P., The effect of controlled glucuronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp, *Nordic Pulp and Paper Research Journal* (2007), 22 (4), 508-515

Kvarnlöf N., Activation of dissolving pulps prior to viscose preparation, PhD, Karlstad University, Faculty of Technology and Science (2007)

Laivins G. V., Scallan A. M., The mechanism of hornification of wood pulps", *Products in papermaking: Trans. 10<sup>th</sup> Fund. Res. Symp., Oxford, Sept. 1993*, C. F. Baker (ed.), Pira International, Leatherhead, Surrey, UK, (1993) 2, 1235-1259

Lindström T., Carlsson G., The effect of carboxyl groups and their ionic form during drying on the hornification of cellulose fibres, *Svensk papperstidning* (1982), 146-151

Magonov N. S., Reneker D. H., Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy, *Ann. Rev. Mater. Sci.* (1997), 27: 175-221

Maloney, T. C., Li, T. Q., Weise, U., Paulapuro, H. “Intra and inter-fiber pore closure in wet pressing” *Appita J.* (1997) 50: 301-306

Minor, J. L., “Hornification - its origin and meaning”, *Prog. Paper Recycling* (1994) 3 (2), 93-95

Montplaisir D., Daneault C., Chabot B., Surface composition of grafted thermomechanical pulp through XPS measurement, *BioResources* (2008), 3 (4), 1118-1129

Park S., Venditti R. A., Jameel H., Pawlak J. J., Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry, *Carbohydrate Polymers* (2006), 66, 97–103

Robertson A. A., Some observations on the effects of drying papermaking fibres, *Pulp and Paper Magazine of Canada* (1964), 161-168

Stone J. E., Scallan A. M. A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp based on their accessibility to macromolecules, *Cellulose Chem. Technol.* (1968), 2 (3), 343-358

Thode E. F., Chase A. F, Hu Y., Dye adsorption on wood pulp, IV. Note on effect of drying of pulp on specific dye adsorption, *Tappi J.*, (1955), 88-89

Vázquez M.I., de Lara R., Benavente J., Chemical surface, diffusional, electrical and elastic characterizations of two different dense regenerated cellulose membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2008), 1-7

Wang X., Improving the papermaking properties of kraft pulp by controlling hornification and internal fibrillation, Doctoral Thesis (2006), Helsinki University of Technology, Laboratory of Paper and Printing Technology, Reports, Series A26,

Yamaguchi S., Motoki T, Muramatsu T, Ishikawa N, Cellulose sponge and method of manufacturing same, Patent No.WO/1997/041169

Zhang M., Hubbe M. A., Venditti R.A., Heitmann J.A., Effect of chemical pretreatments of never-dried pulp on the strength of recycled linerboard, Papermakers Conference [Electronic/Resource] (2001)

Zhang M., Hubbe M. A., Venditti R.A., Heitmann J. A., Effects of sugar addition before drying on the wet flexibility of redispersed kraft fibres, *Journal of Pulp and Paper Science* (2004), 30 (1), 21-34

Zhao W., Su Y., Li C., Shi Q., Ning X., Jiang Z., Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent, *Journal of Membrane Science* (2008), 318, 405–412

## **CHAPITRE IV**

### **Effet d'une irradiation sur la cristallinité de la cellulose bactérienne et sur l'influence d'un traitement hydrothermal**

## **Resumé**

L'accessibilité de la cellulose est un paramètre important pour la fabrication des produits dans l'industrie cellulosique. En fonction de l'origine de la cellulose plusieurs méthodes ont été développées afin de d'obtenir des produits à base de cellulose adaptés à chaque origine différente de la cellulose. Des études récentes montrent que l'accessibilité de la cellulose peut être améliorée par l'utilisation de l'irradiation. Sous l'effet de l'irradiation, la cristallinité est modifiée et ceci joue un rôle important sur son accessibilité.

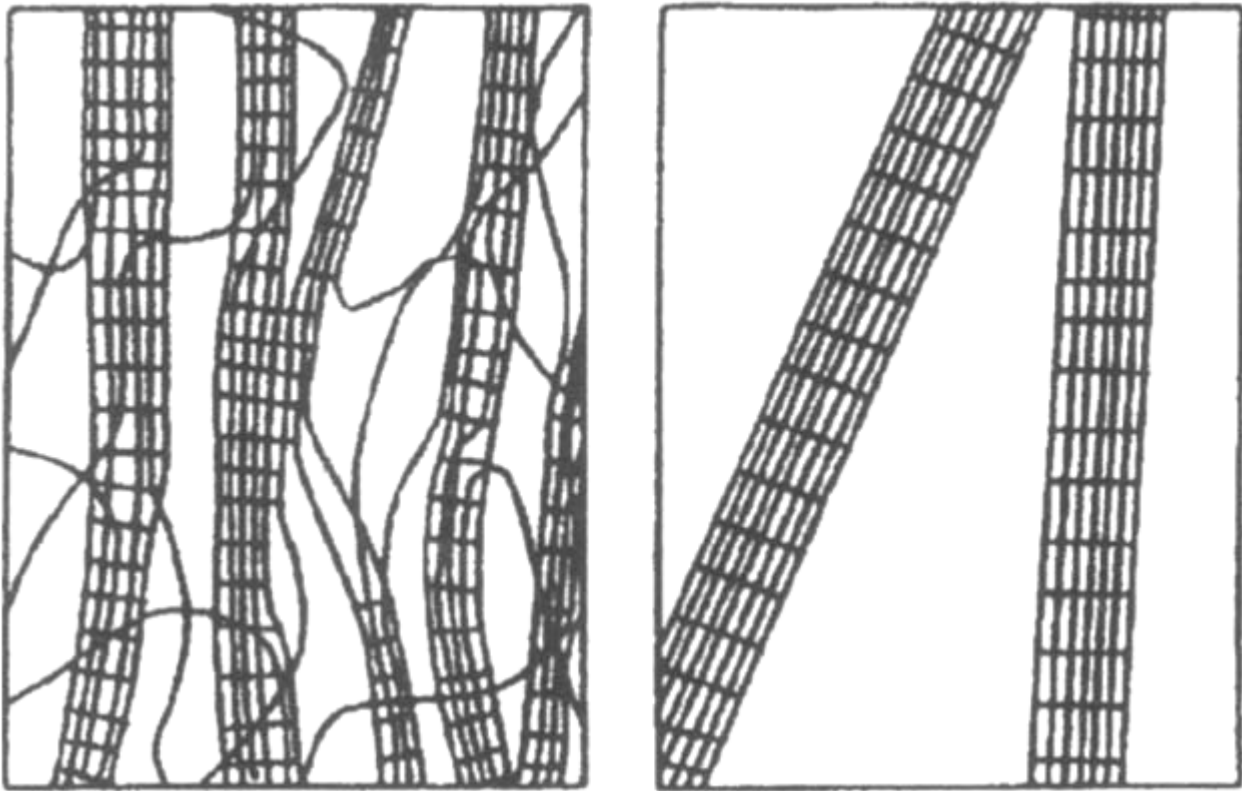
Le présent travail a consisté à utiliser de la cellulose synthétisée par des bactéries et à évaluer l'effet de l'irradiation sur la diminution de cristallinité. Nous avons ensuite traité ces différents échantillons irradiés en pression dans un milieu aqueux pour évaluer l'effet de l'irradiation sur la facilité à modifier la morphologie de la cellulose.



## 1 Introduction

Etant la composante la plus importante du squelette des plantes, la cellulose est utilisée pour beaucoup d'applications, du papier au textile et ustensiles médicaux. La cellulose native est composée de deux allomorphes cristallins, appelés cellulose- $I_\alpha$  et cellulose- $I_\beta$  [Atalla et Vanderhart 1984]. La proportion  $I_\alpha/ I_\beta$  dépend de la source de provenance de la cellulose [Atalla et Vanderhart 1999]. Par exemple la cellulose obtenue à partir des organismes primitifs tels que la cellulose bactérienne ont pour phase prédominante la phase cellulose- $I_\alpha$  tandis que la cellulose provenant des plantes comme le coton ont pour phase prédominante la phase cellulose- $I_\beta$ .

L'utilisation de cellulose sous forme des fibres du coton ou de bois est dans la plupart des cas conditionné par un prétraitement afin d'éliminer des composés comme la lignine, la pectine ou les hémicelluloses. La cellulose bactérienne ne possède pas ces composés et est donc considérée comme plus pure. Par ailleurs la cellulose bactérienne possède la propriété importante de retenir des grandes quantités d'eau. Grâce à cette propriété et au fait que l'on puisse forcer sa préparation dans des moules, la cellulose bactérienne peut être utilisée comme vaisseaux de sang artificiels, pour le traitement des brûlures des ulcères et dans l'ingénierie des tissus des cartilages [Gelin et al. 2007]. Malgré ses propriétés remarquables, la structure supramoléculaire de ce matériau rend sa mise en forme difficile, la structure étant très dense une fois sèche et donc moins accessible à l'action de substances chimiques. La figure 1 montre le schéma de microfibrilles de cellulose bactérienne. En comparaison avec le bois il est observé que les microfibrilles de cellulose sont organisées sous forme d'un ruban qui rend sa modification difficile.



**Figure 1** : Schéma de microfibrilles de cellulose bactérienne (droite) et de microfibrilles de cellulose provenant du bois (à gauche). (Iguchi et al. 2000)

Indépendamment de l'origine ou de la structure de la cellulose, la fabrication de produits à base de cellulose demande le plus souvent une activation ou un prétraitement nécessaire pour une bonne mise en forme. Diverses méthodes de prétraitement ont été développées dans les dernières années afin d'améliorer l'accessibilité ou l'activation de la cellulose [irradiation, enzymes, prétraitement chimique – Chunping et al. 2008, Kvarnlöf et al. 2006, Klemm et al. 1998].

Plusieurs équipes de recherche ont mentionné l'irradiation comme une technique de prétraitement afin de rendre la cellulose plus accessible pour les réactions chimiques de dissolution [Zhou et al. 2008, Nouh et al. 2008, Shin et al. 2008]. Parmi les effets que l'irradiation induit sur la structure de la cellulose, le plus cité est l'augmentation des groupements carbonyles dans la cellulose issue du coton, les changements structuraux dans les fibres de cellulose issues du bois et l'amélioration de l'accessibilité des zones cristallines de la cellulose à l'action des substances chimiques.

Nous allons nous intéresser par la suite à la modification des régions cristallines de la

cellulose. Dans notre étude, le changement de structure cristalline a été étudié après avoir effectué un traitement combiné d'irradiation suivi d'un traitement à hautes pressions et températures de la cellulose bactérienne. Le changement de la structure a été analysé en faisant appel à des mesures du degré de polymérisation (DP), microscopie électronique et diffraction des rayons X.

Le chapitre est structuré dans trois parties : la première partie présente la procédure expérimentale, le deuxième chapitre discute les résultats et la dernière partie est dédiée aux conclusions et perspectives de cette étude.

## **2. Partie expérimentale**

### Matériaux

La cellulose utilisée pour cette étude est de la cellulose bactérienne non séchée. Les échantillons ont été fournis par l'Institut Européen des Polysaccharides, Université de Jena (Thomas Heinze, Kerstin Schlüter), sous la forme d'une pâte.

### Préparation des échantillons

Avant de traiter la cellulose sous pression et température, les échantillons ont été irradiés avec des rayons gamma par le Professeur Dr. Steffen Fisher (TU Dresden, Institut für Holz- und Pflanzenchemie) de l'Université de Dresde (Allemagne). Après des essais d'irradiation à plusieurs doses nécessaires pour la séparation des microfibrilles, celles à partir desquels un effet visuel a été observé sont 100 et 200 kGy respectivement. A titre indicatif à dose plus forte d'irradiation la scission des chaînes est plus forte et la structure devient plus accessible.

La procédure a été réalisée en utilisant un accélérateur d'électrons ELV-2, INP Novosibirsk. Après irradiation, les échantillons ont un aspect différent de celui avant traitement : un changement de couleur qui est devenu marron clair pour les échantillons irradiés à 100 kGy et marron foncé pour les échantillons irradiés à 200 kGy est observé. Cet aspect plus foncé est provoqué par une dégradation survenue pendant l'irradiation.

## Mesures

Le DP de la cellulose bactérienne a été mesuré avant et après irradiation des échantillons suivant la méthode décrite dans [Brathel et Heinze 2006]. Le calcul du DP a été effectué après avoir déterminé les viscosités intrinsèques des échantillons par viscosimètre capillaire. La méthode a été appliquée en accord avec la norme DIN 54270, en utilisant comme solvant le Cuen (cuivre (II) éthylène diamine). Le DP a été calculé en utilisant les équations 1 à 3.

$$\text{Equation 1: } [\eta] = \frac{(\eta_{rel} - 1) / c}{1 + K_n (\eta_{rel} - 1)}$$

$$\text{Equation 2: } M_w = ([\eta] / 0.0116)^{1/0.83}$$

$$\text{Equation 3: } DP = M_w / 162$$

où  $[\eta]$  est la viscosité intrinsèque ( $\text{mL g}^{-1}$ );  $[\eta_{rel}]$  est la viscosité relative; et  $K_n$  est la constante de l'instrument.

Pour le matériau d'origine, le DP mesuré est de 8500. Le DP mesuré pour les échantillons irradiés à 100kGy est de 250 et pour les échantillons irradiés à 200 kGy est de 92.

## Traitement en pression et température

Le traitement à haute pression et température a été effectué en utilisant un autoclave Parr travaillant à 300°C, à une pression maximale de 70 bars et avec une agitation maximale de 1200 tours/min. Le temps de traitement en autoclave est de 60 minutes pour chaque échantillon analysé.

Les deux échantillons irradiés ainsi que celui d'origine (non irradié) ont été soumis à un traitement dans l'eau distillée et différentes pressions et températures et à une vitesse d'agitation constante de 1200 tours/min. La température utilisée est entre 140°C et 200°C et la pression entre 3 et 23 bars. Pour les températures autres que 200°C, la pression générée dans l'autoclave est due à l'élévation de température alors que pour les essais à 200°C, une pression additionnelle a été appliquée afin de monter à 23 bars. La concentration de la cellulose dans l'eau a été d'environ 0.2 % en masse. Les conditions des expériences sont résumées dans le Tableau 1.

Echantillon	DP	Température	Pression (bars)
BC non irradiée	8500	140°C	4
		170°C	8
		200°C	23
BC irradiée 100 kGy	252	140°C	4
		170°C	8
		200°C	23
BC irradiée 200 kGy	91	140°C	4
		170°C	8
		200°C	23

**Tableau 1:** Conditions expérimentales pour les échantillons analysés

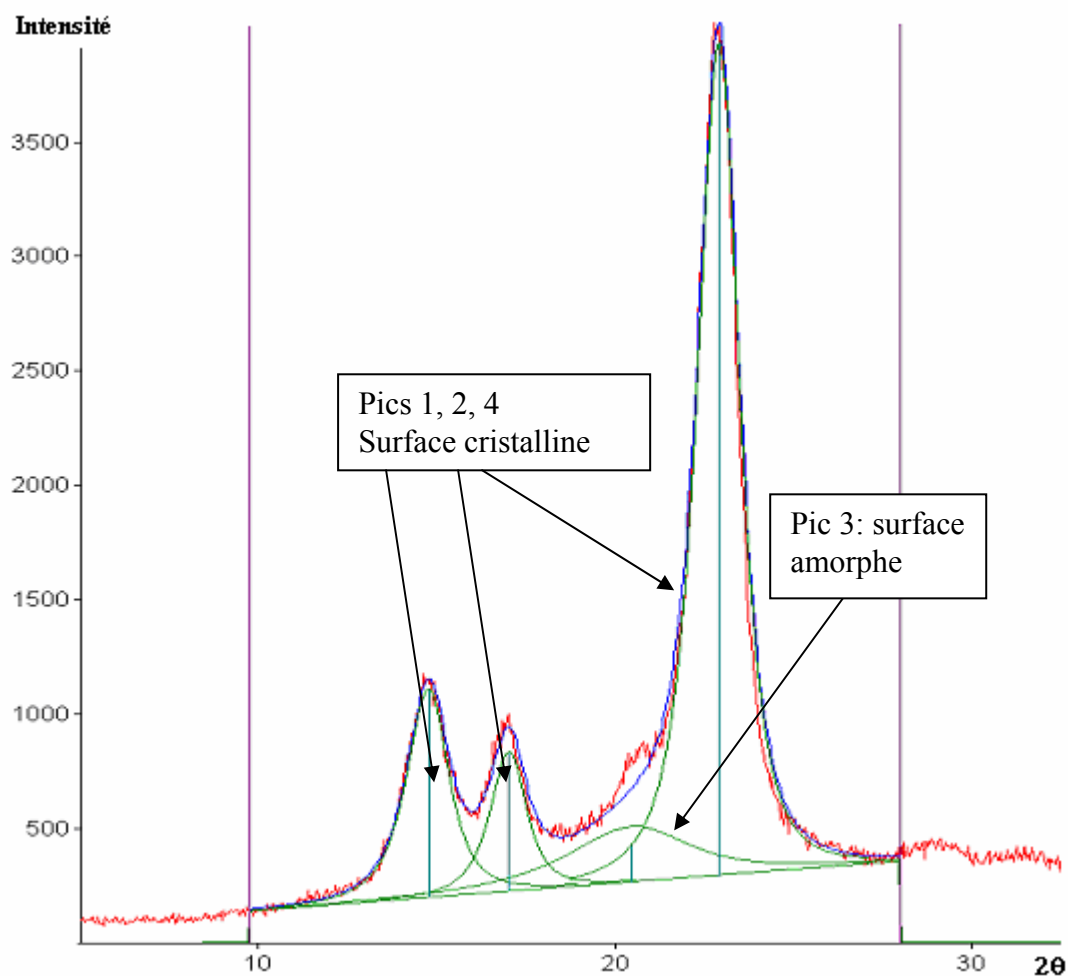
### Microscopie optique

Les échantillons ont été analysés par microscopie optique en mode transmission en lumière naturelle et entre polariseurs croisés. Le Microscope utilisé est un Metalux 3 (Leitz). Afin d'obtenir des images de bonne qualité, le microscope a été équipé d'une camera haute résolution JVC KY-F75U (1360\*1024 pixels). Les observations ont été réalisées sur les deux types d'échantillons, avec ou sans traitement. L'observation des fibres a été faite après introduction des fibres (dans l'eau) par les forces capillaires entre deux lamelles en verre, à l'aide d'une pipette.

### Rayons X

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X, après séchage des échantillons dans une étuve à l'air, à 50°C. L'appareil utilisé était un XPERT-PRO de PANanalytical. La tension pour accélérer les électrons était de 40kV, courant 30 mA et l'anticathode du cuivre, avec une longueur d'onde de  $\lambda = 0.1542$  nm. Les clichés de diffraction ont été obtenus par un seul passage de 5 à 60° avec un pas de 0,04°.

Les mesures par Rayons X ont été effectuées afin d'une part d'identifier le type de maille cristalline (cellulose I ou cellulose II) et d'autre part de mesurer le taux de cristallinité CIX. Celui-ci a été mesuré en utilisant la méthode appelée par déconvolution.



**Figure 2:** Exemple de déconvolution sur un échantillon de cellulose bactérienne

Pour cela, à l'aide du logiciel "pro fit", on déconvolue le diffractogramme, c'est-à-dire qu'en faisant varier l'intensité, la largeur et la symétrie des pics, on reconstruit les courbes des surface représentant les zones cristallines et amorphes. Ainsi on obtient pour chaque spectre analysé la valeur de la surface sous ces pics qui donne la surface des pics représentant la quantité de phase amorphe (pic 3, Figure 2) et la surface des pics représentant la quantité de phase cristalline (pics 1, 2, 4, Figure 2). Un exemple des paramètres enregistrés pour cet échantillon est donné dans le Tableau 2.

N° de pic	2θ (centre du pic)	Intensité (hauteur du pic)	FWHM (largeur à mi-hauteur)	Aire sous le pic
1	14,7787	910	1,4000	40384,70
2	17,0200	610	1,2000	23223,40

3	20,4663	160	4,0000	29745,30
4	22,9209	3640	1,4000	162197,10
Start angle		End angle		
7,98		27,98		

**Tableau 2:** Exemple de paramètres enregistrés lors de la diffraction par Rayons X

L'index de cristallinité  $CI_x$  a été calculé par la méthode de séparation des zones amorphes selon la méthode décrite par [Sixta 2006]:

$$CI_x = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$

Où  $A_c$  représente zones cristallines and  $A_a$  les zones amorphes.

### 3. Résultats et discussions

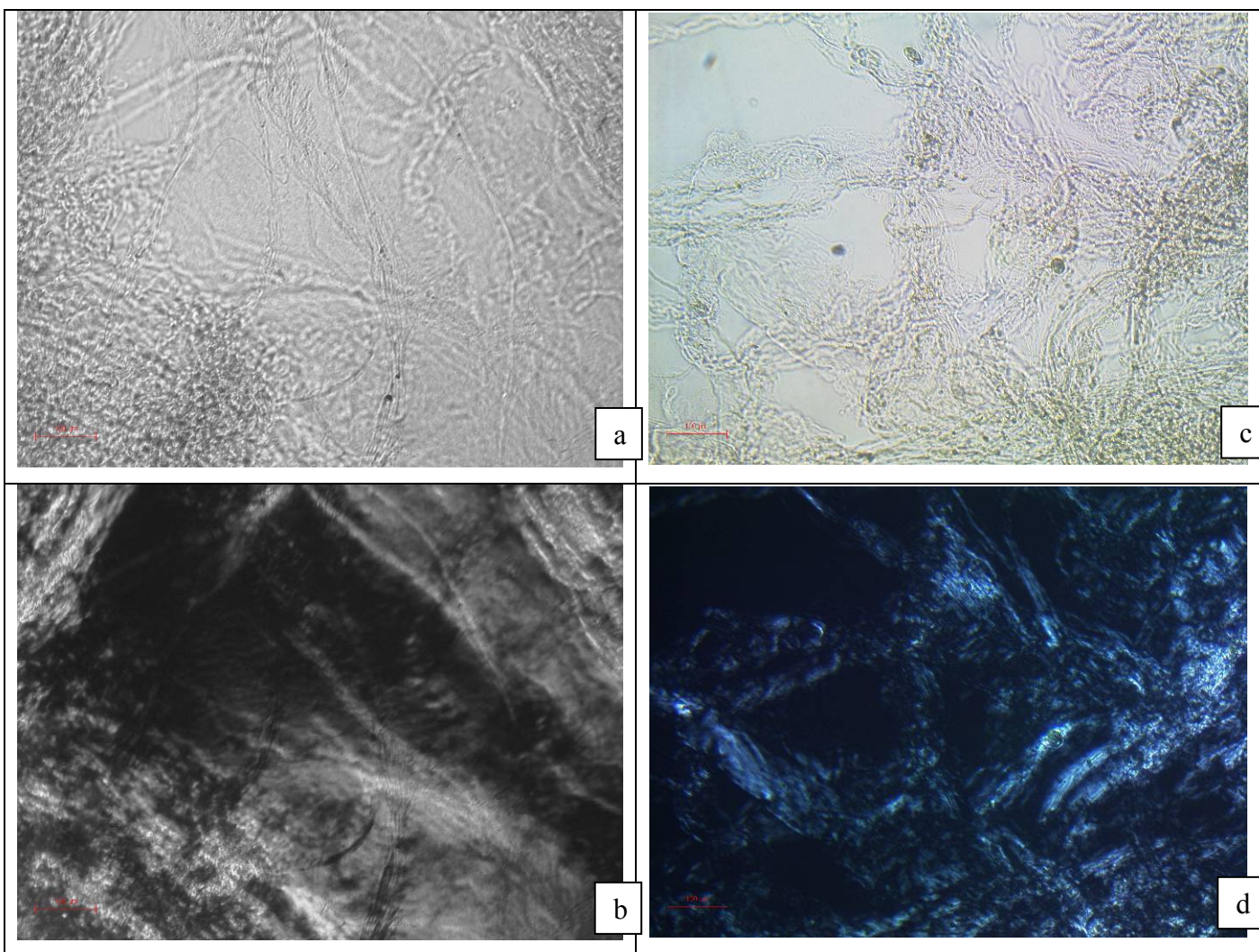
#### 3.1 Microscopie optique

Une première indication de l'effet du traitement sur la morphologie de la cellulose bactérienne a été obtenue par les observations en microscopie optique. Par l'analyse de la structure des échantillons avec ou sans polariseurs croisés, on peut obtenir une première information de l'évolution de l'orientation des chaînes de cellulose. Quand les polariseurs sont croisés et que le matériau est bien orienté, cette partie de l'échantillon dépolarise la lumière et il apparaît éclairé, du moins lorsque que l'orientation n'est pas dans l'axe de l'un des polariseurs. Au contraire, lorsque l'échantillon n'est pas orienté, les zones observées sont noires.

#### Echantillons non traités en autoclave

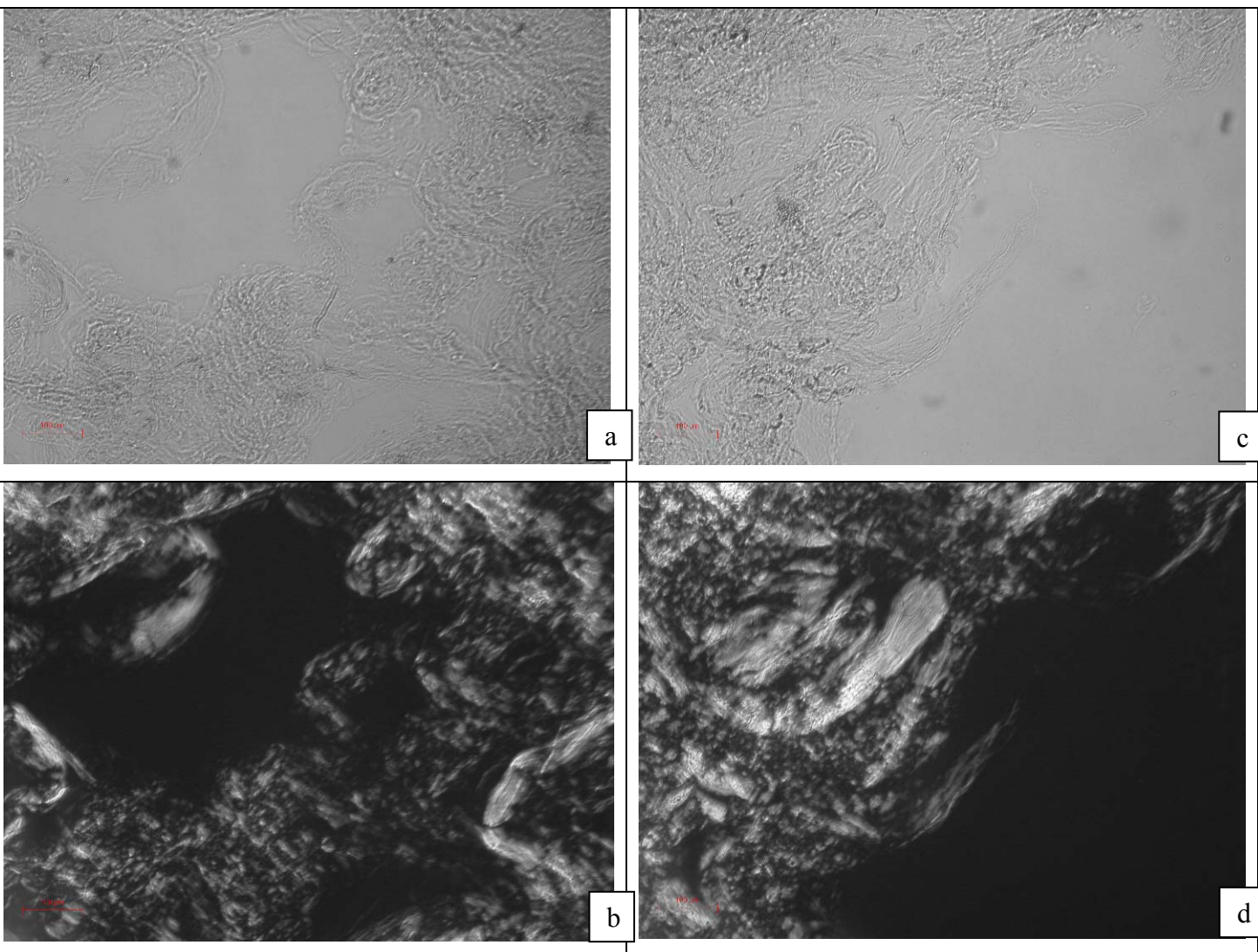
Les figures 3 et 4 montrent les structures observées par microscopie optique des trois échantillons de cellulose, la cellulose bactérienne initiale (non irradiée) et les deux échantillons irradiés. L'échantillon initial montre une structure fibrillaire avec des agglomérats de fibres. Ceci est dû au séchage des fibrilles produites par les bactéries. Les observations en microscopie optique entre polariseurs croisés montrent une forte biréfringence indiquant que les chaînes de cellulose sont bien orientées dans la direction des fibres. Les échantillons irradiés n'offrent pas un aspect très différent de la cellulose initiale. La structure en agglomérats de fibres est toujours présente et il ne semble pas y avoir de

différence qualitative sur la biréfringence.



**Figure 3** – Photos en microscopie optique observées sans polariseurs croisés (photos du haut) et avec polariseurs croisés (photos du bas) a, b - échantillon non irradié, non traité; c, d - échantillon non irradié – traité à 200°C





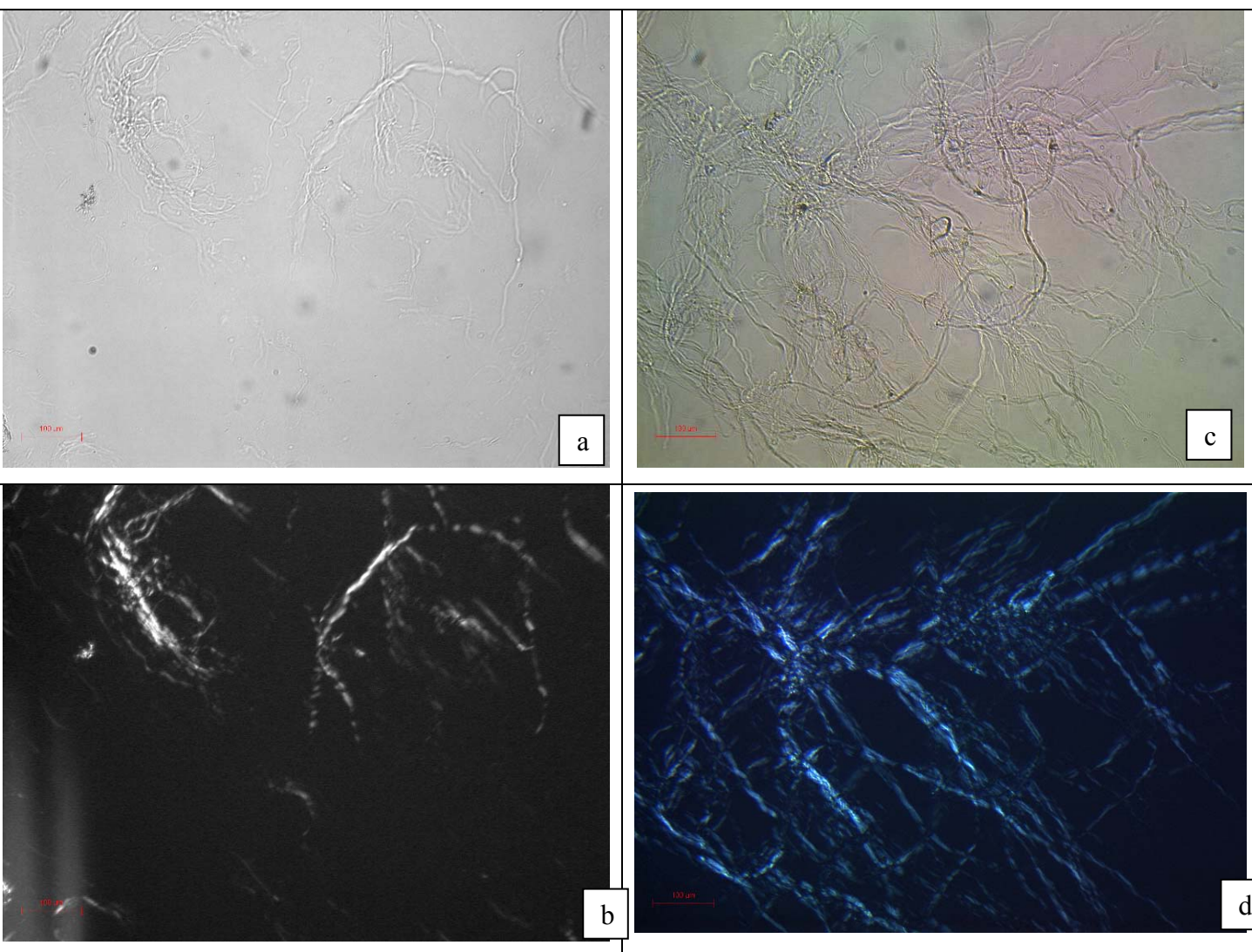
**Figure 4** – Photos en microscopie optique observées sans polariseurs croisés (photos du haut) et avec polariseurs croisés (photos du bas) pour les échantillons irradiés non traités en autoclave: a, b - échantillon irradié 100 kGy; c, d - échantillon irradié 200 kGy

#### Influence des traitements hydrothermaux

En ce qui concerne le traitement de pression et température, un changement dans l'évolution de la structure est observé en passant des températures et pressions plus basses (140°C, 10 bars) aux températures et pressions plus élevées (200°C, 23 bars). Ce phénomène a été observé pour les deux types d'échantillons irradiés. Comme nous l'avons montré plus haut, aucun effet n'a été observé sur les fibres non irradiées (Figure 3 – c, d).

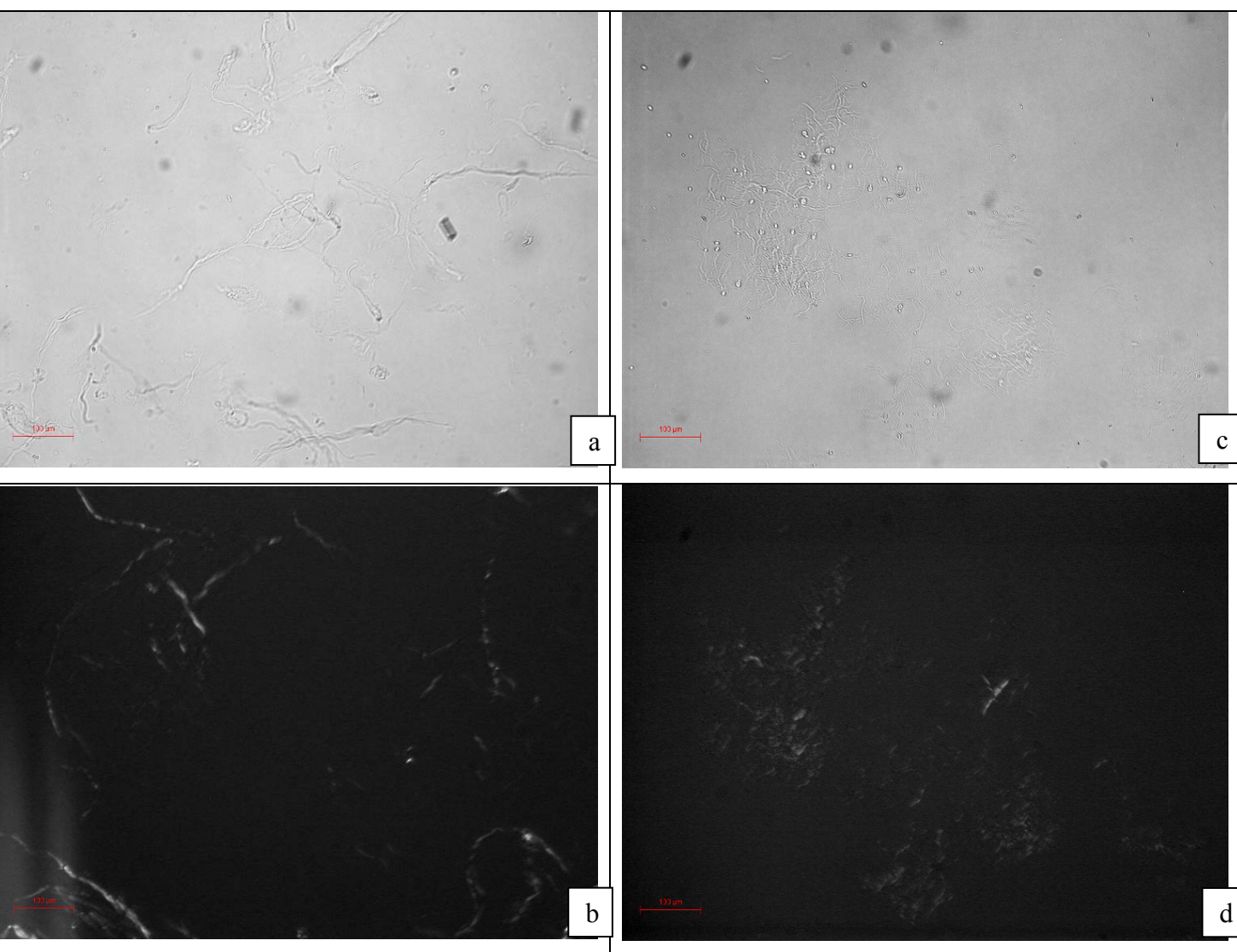
Aux conditions des pressions et températures de 140°C et 170°C, il n'y a pas de différence

significative observée sur les échantillons traités à différentes doses d'irradiation (Figures 5 et 6). Les deux échantillons apparaissent sous formes de fibres pas bien séparées, de différentes tailles et possédant une orientation visible en mode polariseurs croisés.



**Figure 5** – Photos en microscopie optique observées sans polariseurs croisés (photos du haut) et avec polariseurs croisés (photos du bas) pour les échantillons irradiés et traités en autoclave: a, b - échantillon irradié 100 kGy – 140°C; c, d - échantillon irradié 200 kGy – 140°C



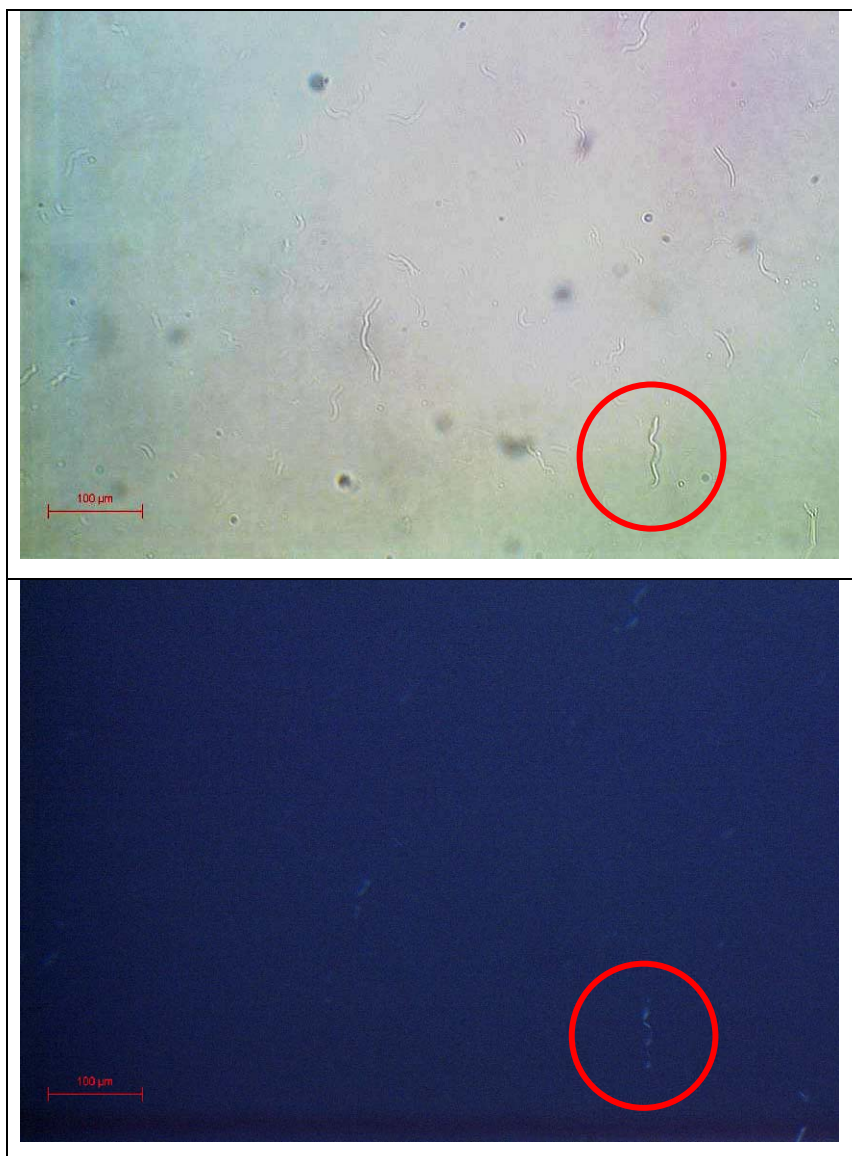


**Figure 6** – Photos en microscopie optique observées sans polariseurs croisés (photos du haut) et avec polariseurs croisés (photos du bas) pour les échantillons irradiés et traités en autoclave: a, b - échantillon irradié 100 kGy – 170°C; c, d - échantillon irradié 200 kGy – 170°C

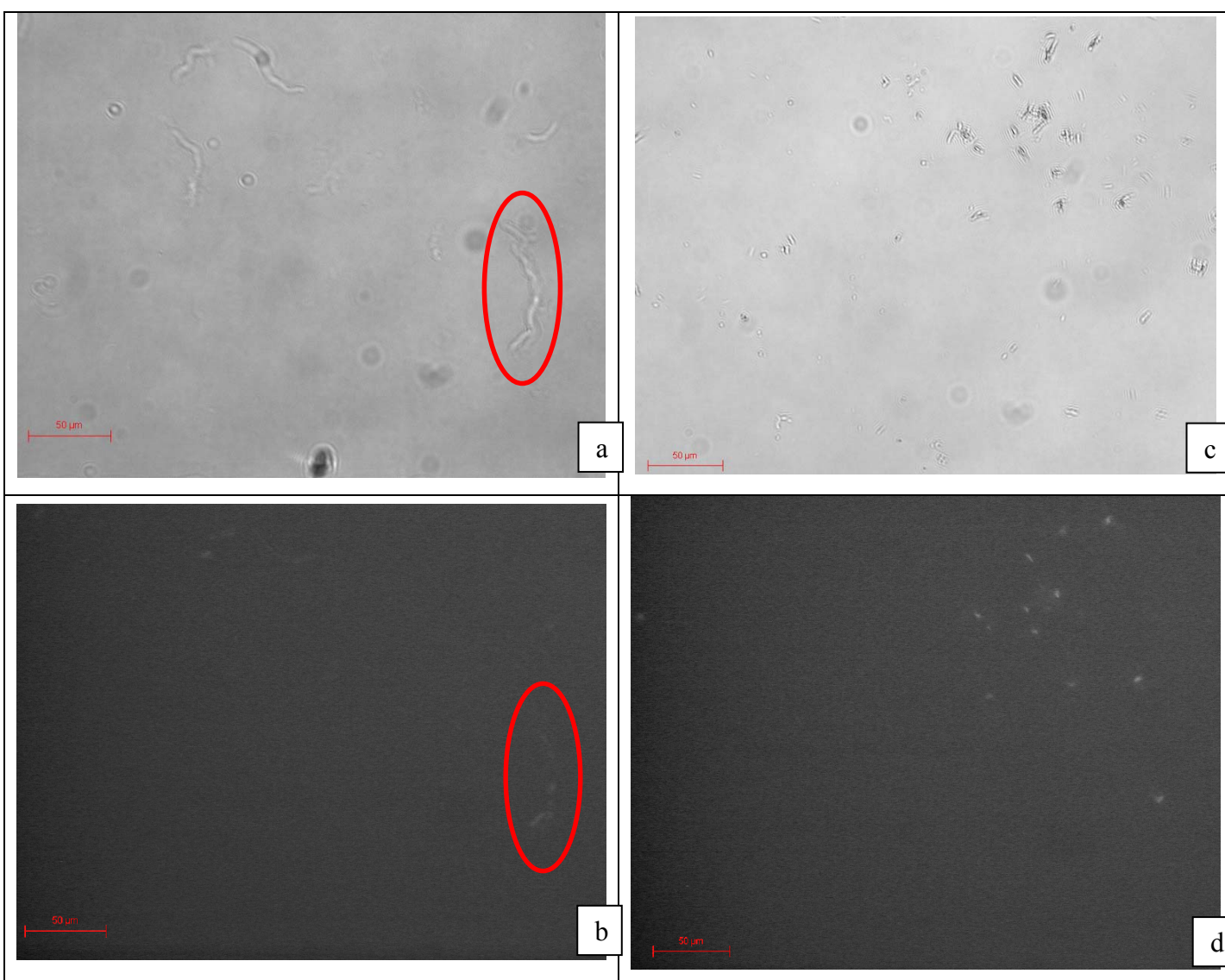
Quand la température et la pression sont augmentées à 200°C et 23 bars, les deux échantillons irradiés montrent une destruction significative et la production de fragments de taille relativement petite. Cet effet de destruction significative et séparation en petits fragments a été observé par Le Moigne 2008 sur des fibres de bois soumises à une action mécanique d'agitation. Donc dans notre cas l'obtention des fragments peut être attribuée à l'effet de la pression mais aussi à l'action mécanique que les fibres subissent en autoclave.

Les échantillons irradiés à 100 kGy (Figure 7) ont des agglomérats d'environ 60μm de

longueur tandis que les échantillons irradiés à 200 kGy semblent être plus affectés par les traitements avec des fragments de 10µm jusqu'à 50 µm de longueur (Figure 8). Il est tout de même important de noter que l'orientation des fibres est plus faible, comme indiqué par les zones moins éclairées observées en lumière polarisée pour les fibres irradiés à 200 kGy et ensuite traités en autoclave à 200°C plus pression supplémentaire – Figure 8.



**Figure 7** – Photos en microscopie optique observées sans polariseurs croisés (photo du haut) et avec polariseurs croisés (photo du bas) pour les échantillons irradiés et traités en autoclave à 100 kGy – 200°C



**Figure 8** – Photos en microscopie optique observées sans polariseurs croisés (photos du haut) et avec polariseurs croisés (photos du bas) pour les échantillons irradiés et traités en autoclave 200 kGy – 200°C: a, b – fragments longs, c,d – fragments petits

Les observations par microscopie optique apportent deux résultats :

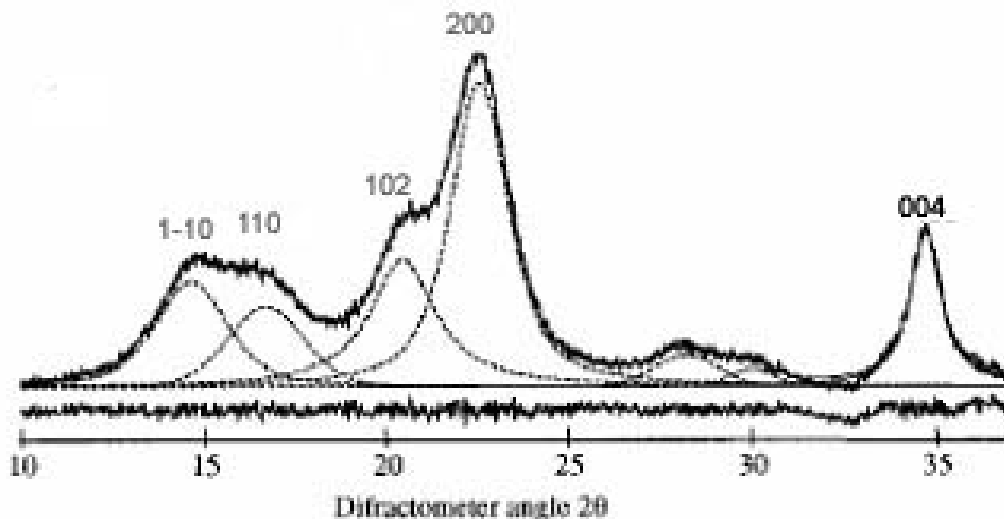
- quels que soient les échantillons, un traitement hydrothermal à 140°C et 170°C ne change pas visuellement leur aspect et leur biréfringence n'est pas modifiée.
- Un traitement à 200°C et 23 bars de pression dégrade très fortement les échantillons de cellulose. Ces deux observations sont valables uniquement sur les échantillons irradiés mais pas valable pour les échantillons originaux (non irradiés).

Afin de quantifier le changement de la cristallinité pendant les traitements, les échantillons ont été étudiés par diffraction des rayons X.

### 3.2 Diffraction des rayons X

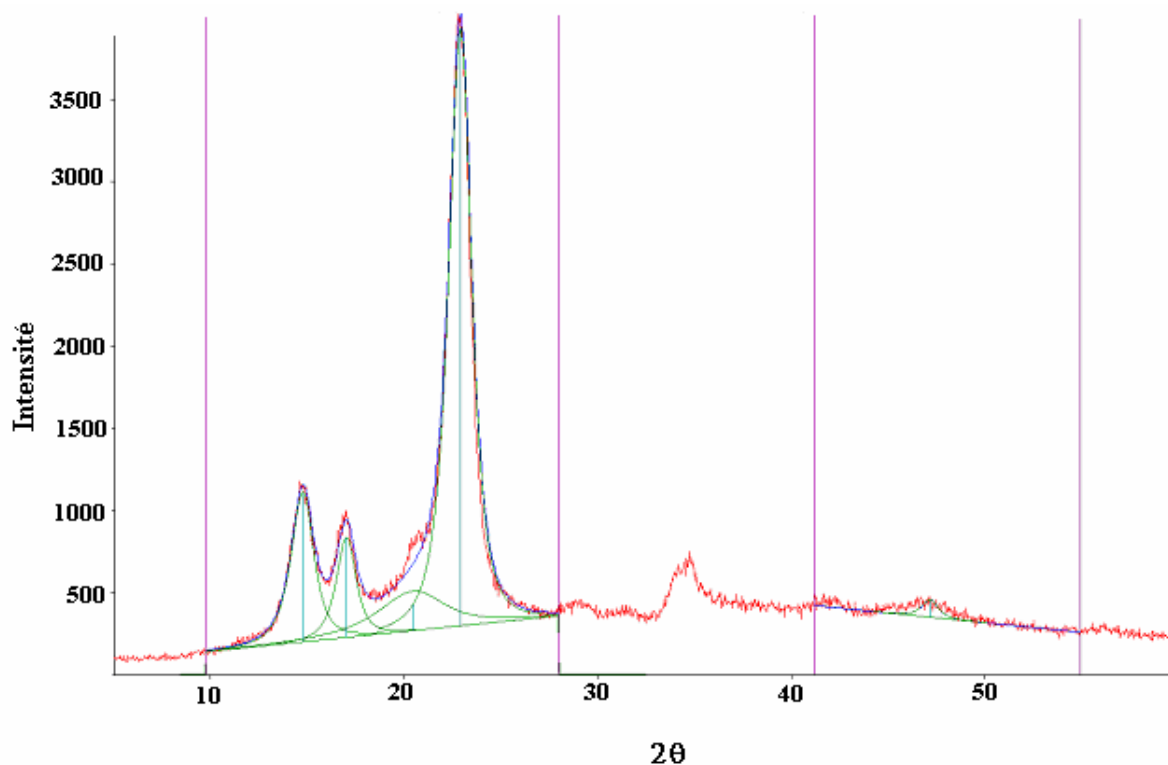
La diffraction des rayons X va nous aider à repérer les changements qui peuvent s'opérer au sein des arrangements cristallins des échantillons lors des traitements en pression et température. Les figures 10, 11 et 12 montrent l'évolution de la cristallinité des échantillons en partant des échantillons non traités jusqu'à ceux irradiés et traités en pression et température.

Les spectres obtenus sont en accord avec ceux classiques de la cellulose I. Selon Berlioz 2007 la cellulose I est caractérisée par des pics correspondant aux plans de diffraction 1-10 ( $2\theta = 14,6^\circ$ ), 110 ( $2\theta = 16,9^\circ$ ), 102 ( $2\theta = 21^\circ$ ), 200 ( $2\theta = 23^\circ$ ) et 004 ( $2\theta = 35^\circ$ ) – Figure 9.

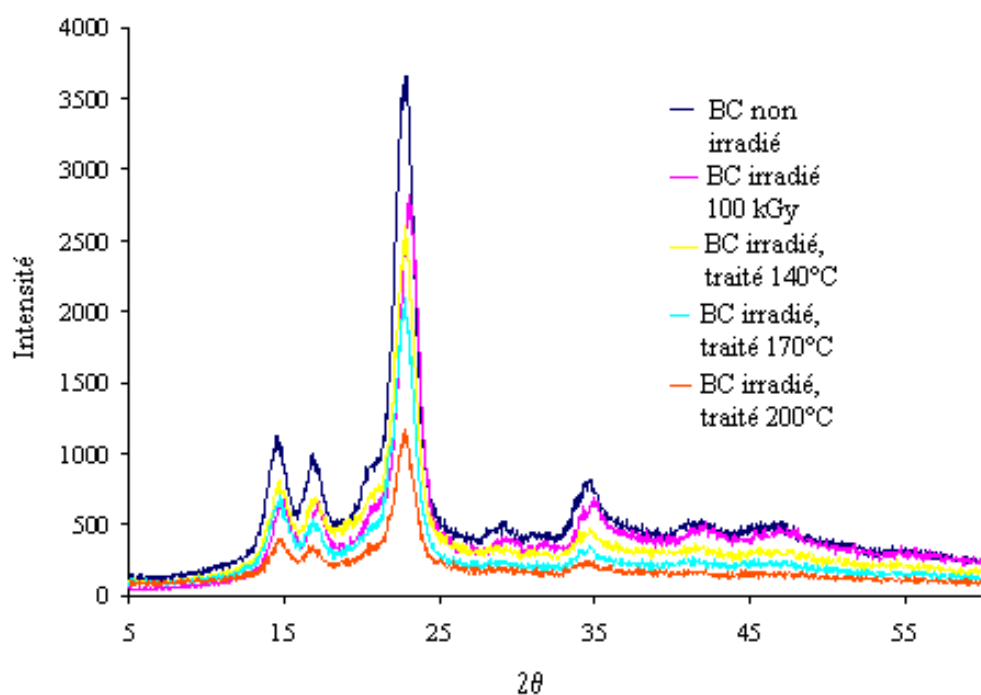


**Figure 9:** Profil de diffraction de rayon X de pâte papetière non modifiée [Berlioz 2007]

[Cheng et al. 2009] montrent la structure de la cellulose bactérienne caractérisée par les pics  $2\theta$  at  $14.6^\circ$ ,  $16.9^\circ$  and  $22.8^\circ$ .

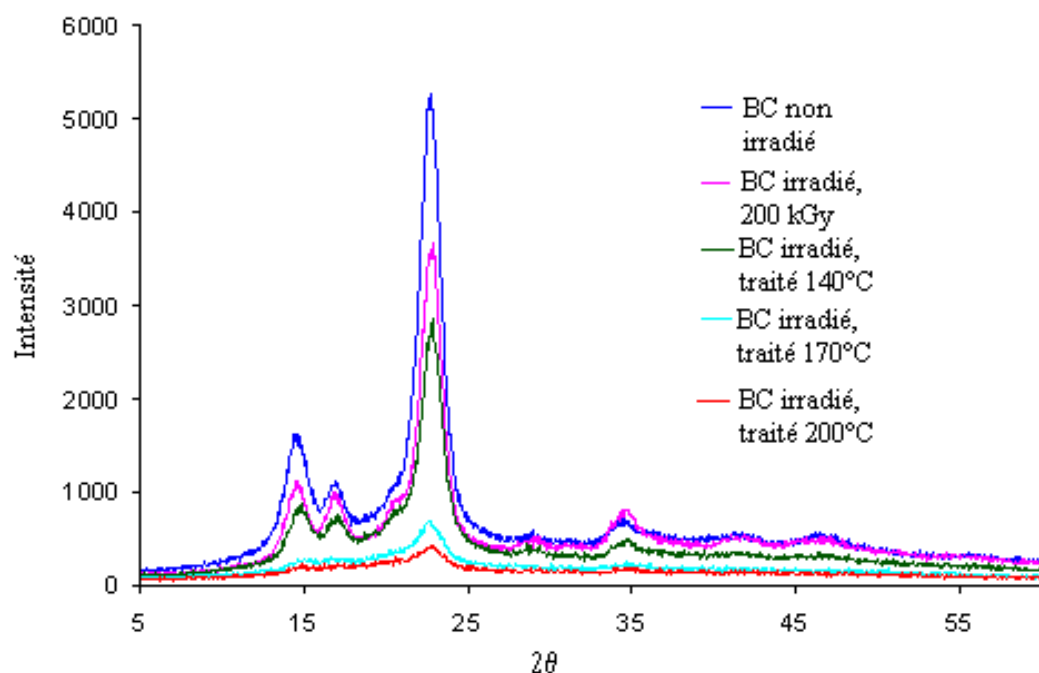


**Figure 10:** Spectre caractéristique de la cellulose bactérienne non irradiée et traitée en autoclave



**Figure 9:** Spectres de diffraction des échantillons avant irradiation et après irradiation à 100 kGy et traitement hydrothermal en autoclave.





**Figure 10:** Spectres caractéristiques de la structure de la cellulose bactérienne avant irradiation et après irradiation à 200 kGy et traitement hydrothermal en autoclave.

Quels que soient les traitements subis, les échantillons montrent les pics caractéristiques de cellulose I. L'échantillon non irradié ne montre presque pas de changement du taux de cristallinité quel que soit le traitement subi. Au contraire, l'irradiation, puis le traitement hydrothermal diminuent significativement la cristallinité. Le traitement d'irradiation à 100kGy a beaucoup moins d'influence sur les traitements hydrothermaux que celui à 200kGy. A 100kGy, le traitement à 200°C laisse une part notable de cristallinité dans l'échantillon, part qui sera quantifiée plus loin.

Dans le cas des échantillons irradiés à 200 KGy, les traitements à 170°C et 200°C montrent une dégradation très sévère de la cristallinité. Les pics  $2\theta$  à 14.6° et 16.9° ont disparu et seul le pic le plus intense à  $2\theta$  à 22.8° est encore observable.

### Mesure du taux de cristallinité

En utilisant les spectres obtenus et selon la méthode détaillée plus haut, le taux de cristallinité des échantillons a été déterminé. Une différence dans l'évolution de la cristallinité est observée selon les échantillons. Le Tableau 3 montre la cristallinité des échantillons irradiés à 100k et 200 kGy et soumis à des traitements de pressions et températures.



Echantillon	Taux de cristallinité (%)
BC non irradié	89.5
BC non irradié 140°C	89
BC non irradié 170°C	89
BC non irradié 200°C	88
BC irradié 100 kGy	84.9
BC irradié 100 kGy + 140°C	79.1
BC irradié 100 kGy + 170°C	76.7
BC irradié 100 kGy + 200°C	75.8
BC irradié 200 kGy	83.8
BC irradié 200 kGy + 140°C	82.4
BC irradié 200 kGy + 170°C	72.3
BC irradié 200 kGy + 200°C	54

**Tableau 3:** Taux de cristallinité des échantillons analysés en %.

La première remarque est que les taux de cristallinité sont très élevés. Comme déjà rapporté dans la littérature, la cellulose bactérienne séchée peut avoir des taux de cristallinité au dessus de 60% [Berlioz 2007].

Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la pression et de la température décroît la cristallinité des deux échantillons, comme nous l'avons vu sur les spectres. Cependant, le traitement préliminaire effectué à une plus forte dose d'irradiation (200 kGy) semble avoir un effet plus prononcé sur la structure du cristal, en réduisant le taux de cristallinité à 72.3% pour 170°C et 54% pour 200°C.

Egalement, il est important de noter que pour le même échantillon traité à 200°C l'index de cristallinité décroît de manière assez dramatique, jusqu'à 54%. On rappelle que pour cet échantillon, une pression supplémentaire a été introduite dans l'autoclave en augmentant celle-ci jusqu'à 23 bars.

L'effet de diminution de la cristallinité de la cellulose bactérienne en présence de pression et température a été aussi observé par [Retegi et al. 2010] sur des films de cellulose. Dans cette étude, il a observé qu'en appliquant des pressions croissantes sur le même type d'échantillons de cellulose l'index de cristallinité décroît.

On peut faire quelques hypothèses sur le changement important de la cristallinité pour les

échantillons irradiés à une plus forte dose : en augmentant la dose d'irradiation celle-ci pourrait influencer la structure de la cellulose en la rendant plus accessible et donc sous l'effet de la température et la pression les chaînes sont séparées plus facilement ; de la même manière, la dégradation des chaînes sous l'effet de l'irradiation pourrait détruire partiellement la structure. Afin de soutenir cette dernière hypothèse des analyses supplémentaires seraient nécessaires tels que traitements sur d'autres types d'échantillons, pressions et températures.

#### **4. Conclusions et perspectives**

Le but de ce chapitre a été d'analyser l'effet d'un traitement combiné d'irradiation, pression et température sur la cristallinité de la cellulose bactérienne. En fonction du traitement appliqué, la structure cristalline de la cellulose bactérienne subit des changements différents.

Les observations effectués à l'aide de la microscopie optique ne montrent pas des différences entre les échantillons irradiés et traités jusqu'à 170°C. La différence est observée à 200°C, mais seulement pour les échantillons avec un DP plus bas, qui correspondent également à ceux soumis à une plus forte dose d'irradiation. Il semble que la structure cristalline soit plus affectée à une plus forte dose d'irradiation et pression/température.

La diffraction des rayons X a permis de compléter les informations obtenues par microscopie optique par des informations quantitatives sur la structure cristalline. En effet, ce que l'on a pu observer c'est une réduction graduelle de la cristallinité avec le DP et la température.

Les résultats de cette étude sont des résultats préliminaires sur des moyens d'augmenter l'accessibilité de la cellulose. Des analyses plus détaillées doivent être effectuées. Par exemple, il serait intéressant d'observer de la cellulose native avec une structure différente de celle de la cellulose bactérienne, comme par exemple le coton ou le bois.

## References

Atalla R. H., Vanderhart D.L., Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. *Science* **1984**, 223, p.283-284

Atalla R. H., Vanderhart D.L., The role of solid state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. *Solid State NMR* **1999**, 15 , p.1-19

Barthel S., Heinze T., Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids, *Green Chemistry* 8, **2006**, p. 301-306

Berlitz S., Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites **2007**. Thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

Cheng K. C., Catchmark J. M., Demirci A., Enhanced production of bacterial cellulose by using a biofilm reactor and its material property analysis, *Journal of Biological Engineering*, **2009**, 3, 12

Chunping Y., Zhiqiang S., Guoce Y., Jianlong W., Effect and aftereffect of  $\gamma$  radiation pretreatment on enzymatic hydrolysis of wheat straw, *Biosource Technology*, **2008**, 99, 6240-6245

Gelin K., Bodin A., Gatenholm P., Mihranyan A., Edwards K., Stromme M., Characterization of water in bacterial cellulose using dielectric spectroscopy and electron microscopy, *Polymer*, **2007**, 48, 7632-7631

Iguchi M., Salak J. I., Budhiono A., *J. Mater. Sci.*, **2000**, 35, 261.

Kvarnlöf N., Activation of dissolving pulps prior to viscose preparation, Doctoral thesis, **2007**, Karlstad University, Faculty of Technology and Science

Klemm D., Philip B., Heinze T., Wagenknecht W., *Comprehensive cellulose chemistry: Volume 1, Fundamentals and analytical Methods*. Weinheim: WILEYVCH **1998**

Le Moigne N., Mécanismes de gonflement et de dissolution des fibres de cellulose, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Sophia Antipolis, **2008**

Nouh S. A., Mohamed A., El Hussieny H. M., Sakr E. M., Thermal and optical properties of electron beam irradiated cellulose triacetate, Materials and Physics Chemistry, **2008**, 110, 367-379

Retegi A., Gabilondo N., Pena C., Zuluaga R., Castro C., Ganan P., de la Caba K., Mondragon I., Bacterial cellulose films with controlled microstructure-mechanical property relationship, Cellulose **2010**, 17, 661-669

Sixta H., Handbook of Pulp, Copyright c Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2006**, ISBN: 3-527-30999-3

Shin S-J., Sung Y., Improving enzymatic hydrolysis of industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) by electron beam irradiation, Radiation Physics and Chemistry, **2008**, 77, 1034-1038

Zhou R., Deng B., Hao X., Zhou F., Wu X., Chen Y., Dynamic rheology behaviour of electron beam irradiated cellulose pulp/NMMO solution, Radiation Physics and Chemistry, **2008**, 77, 978-982

## **CHAPITRE V**

### **Influence d'une tension axiale elongationnelle sur l'efficacité de l'acétylation des fibres régénérées de cellulose**

## **Résumé**

Des fibres de cellulose obtenues par le procédé "dry-jet wet-spinning" à partir d'une solution de cellulose dans un mélange *N*-méthylmorpholine *N*-oxide/eau ont été dérivatisées afin de préparer de l'acétate de cellulose, en utilisant de l'anhydride acétique dans un mélange de diméthylsulfoxyde (DMSO) et de fluorure de tétrabutyl-ammonium trihydraté (TBAF). Deux cas ont été explorés, les fibres laissées libres dans le solvant (sans tension) ou placées sous une tension axiale (sous tension). L'acétylation effectuée montre des résultats différents avec ou sans tension. Dans les deux cas les fibres de cellulose gonflent beaucoup dans 5%TBAF + DMSO, mais plus dans le cas sans tension. Le degré de substitution est compris entre 1,1 et 1,3 pour les fibres sans tension et seulement entre 0,2 et 0,5 pour les fibres placées sous tension. Compte tenu que le degré de gonflement pour les fibres sous tension est assez important pour que le solvant puisse pénétrer à l'intérieur de la fibre et que la dérivatisation soit homogène dans la fibre, nous avons conclu que la tension empêche les chaînes d'effectuer les mouvements nécessaires afin d'être substituées. En conséquence, le besoin d'une mobilité spatiale ou au moins la possibilité que des conformations spécifiques soient accessibles est un facteur important à prendre en compte dans les réactions chimiques. On a montré ici, au moins dans le cas de l'acétylation de la cellulose que la tension est un facteur important qui contrôle la réaction.

## **1. Introduction**

La dégradation de la cellulose avant d'arriver à son point de fusion limite beaucoup son utilisation et sa mise en forme. Donc, afin de préparer des dérivées de cellulose ou des produits à partir de la cellulose celle-ci doit être dissoute. Mais cette étape de dissolution n'est pas généralement facile, car des paramètres comme l'accessibilité limitée des pores, la forte longueur de chaîne, la forte cristallinité, la présence des liaisons hydrogène ainsi que d'autres substances comme les hémicellulose ou la lignine, rendent sa modification difficile [Klemm et al. 1998]. En conséquence, un prétraitement est nécessaire afin de rendre la cellulose "accessible" aux agents chimiques. Il est généralement connu que le gonflement de la cellulose augmente l'accessibilité des chaînes cellulosiques à la pénétration des agents chimiques. [Klemm et al. 1998] ont montré que plusieurs systèmes de solvants sont capables de gonfler et/ou dissoudre la cellulose avant d'être modifiée chimiquement. [Kohler et Heinze 2007, Ass et al. 2004] ont montré que le mélange diméthylsulfoxyde et fluorure de tétrabutyl-ammonium trihydraté est un bon milieu réactionnel pour une modification chimique homogène de la cellulose dans des conditions de laboratoire.

Comme montré par [Cuissinat et Navard 2006, Cuissinat et al. 2008] les mécanismes de gonflement et dissolution de la cellulose native sont gouvernées par des phénomènes complexes dus principalement à l'organisation en parois des fibres de cellulose, ayant leur origine dans le processus de biosynthèse. Le Moigne 2008 a montré que les mécanismes de gonflement et dissolution des fibres natives et régénérées peuvent être fortement influencés par l'application d'une tension élongationnelle uniaxiale en empêchant la dissolution. Selon ses études, dans des conditions sans tension, les mêmes fibres se dissolvent par gonflement. Cet effet de la tension a été également montré pour des fibres de coton dans des conditions de mercerisation [Warwicker JO et al. 1966]. Ces auteurs ont montré que la tension induite pendant la mercerisation empêche la contraction de la fibre, limite le gonflement et augmente la ténacité et le module d'Young et diminue l'allongement à la rupture.

La question que nous adressons ici est si l'effet de la tension pourrait influencer la modification chimique de la cellulose.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la tension uniaxiale appliquée au cours d'une modification chimique d'acétylation des fibres régénérées Lyocell. Ceci va être évalué dans un premier temps à l'aide de la microscopie optique et dans un deuxième temps par des

techniques de mesure du degré d'acétylation : spectroscopie du proton  $^1\text{H}$  RMN et spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier (FTIR).

Ce chapitre est structuré de la manière suivante. Dans un premier temps nous allons détailler la partie expérimentale, la partie suivante est dédiée aux résultats et discussions et la dernière partie concerne les conclusions de ce chapitre.

Nous avons mis à la fin de ce chapitre une copie de l'article publié dans la revue *Polymer* où ce travail a été inclus.

## **2. Matériaux et méthodes**

### *2.1 Matériaux et solvants*

Des fibres régénérées Lyocell obtenues par le procédé ALCERU®, appelées fibres Alceru avec un diamètre moyen de 12  $\mu\text{m}$  ont été fournies par Thuringische Institut für Textil und Kunststoff Forschung (TITK), Rudolstadt, Allemagne.

Le diméthylsulfoxyde (DMSO), le fluorure de tétrabutyl-ammonium trihydraté (TBAF), l'anhydride acétique ( $\text{Ac}_2\text{O}$ ), la pyridine et la 4 - (diméthylamino) pyridine (DMAP) ont été fournis par Fulka.

### *2.2 Préparation des échantillons*

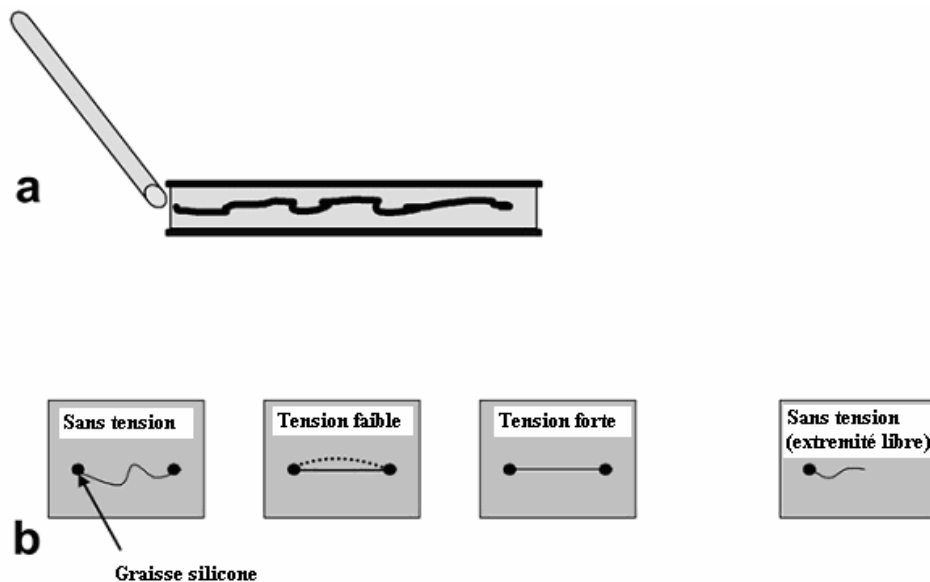
Afin d'analyser le rôle de la tension sur la réactivité de la cellulose, les fibres ont été analysées avec et sans tension. Les fibres sans tension ont été attachées à une ou deux extrémités et laissées libres de mouvement dans le solvant comme montré dans la Figure 1b. Afin d'appliquer une tension, la fibre a été attachée à une extrémité, tendue et ensuite attachée à l'autre extrémité comme montré dans la Figure 1b. La réaction de dérivation sans tension a été effectuée en mettant les fibres dans le solvant comme montré dans la Figure 2a. Les expériences sous tension ont été réalisées en utilisant deux pinces pour dialyse et des lames en verre afin d'attacher les fibres comme montré dans la photo de la Figure 2b. L'intensité de la tension n'a pas été contrôlée. Sa valeur est suffisante pour maintenir les fibres droites.



### 2.3 Microscopie optique

Les observations des mécanismes qui gouvernent le gonflement et/ou la dissolution des fibres ont été réalisées avec un microscope optique à transmission de type Leitz.

Compte tenu de dimensions des fibres et les moyens expérimentaux, il n'est pas possible de mesurer la tension initiale appliquée aux fibres. Quatre configurations ont été utilisées comme définies par [Le Moigne 2008] montrés dans la Figure 1b. (i) sans tension: les fibres ont été fixées avec une longueur laissée libre de mouvement entre deux points de blocage (graisse en silicone), (ii) tension faible: les fibres ont été fixées de manière à ce que la contraction pendant le gonflement puisse induire une tension faible de la fibre, (iii) tension forte: les fibres ont été fixées entre deux points de graisse sous un faible étirement. La tension a été augmentée par le gonflement de la fibre, (iiii) pas de tension mais accès des agents chimiques par un bout de la fibre laissé libre de mouvement dans le solvant.



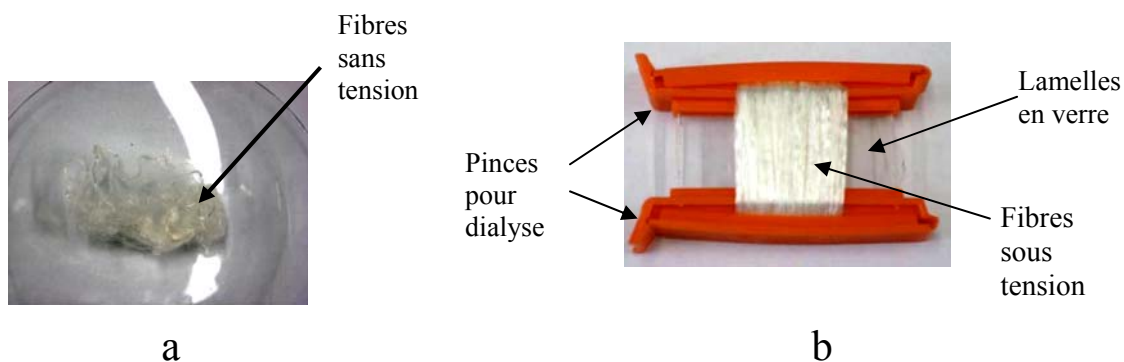
**Figure 1:** Dispositif expérimental utilisé pour les observations en Microscopie Optique [d'après la thèse de N. Le Moigne 2008]

Les expériences ont été effectuées à 60°C entre deux lames en verre, adaptées pour la microscopie optique. Le solvant a été mis en contact avec les fibres par l'intermédiaire des forces capillaires entre les deux lames en verre à l'aide d'une seringue (Figure 1a). Le solvant a été préparé par le mélange de TBAF avec le DMSO de manière à obtenir 0 à 14% de TBAF dans le mélange TBAF-DMSO en masse.

Rapport de gonflement : afin de calculer le rapport de gonflement  $\frac{D}{D_i}$ , le diamètre de la fibre a été mesuré avant ( $D_i$ ) et après le gonflement ( $D$ ).

#### 2.4 Derivatisation des fibres Lyocell

Gonflement des fibres de cellulose dans DMSO/TBAF: 500 mg des fibres ont été placées dans une solution composée de 0.86g TBAF et 15 ml DMSO (5% TBAF + 95%DMSO en masse). Le gonflement a été effectué pendant 30 minutes à 60°C en utilisant la configuration de la Figure 2a. La même procédure a été suivie pour les fibres sous tension en utilisant pour une manipulation plus facile 300 mg de fibres avec les mêmes concentrations (5%TBAF + 95%DMSO en masse). Les expériences sous tension ont été réalisées en utilisant la configuration de la Figure 2b.



**Figure 2:** Images de fibres utilisées pour la dérivation: a) sans tension et b) avec tension

Acétylation : une acétylation typique a été réalisée sur toutes les fibres (avec ou sans tension) comme détaillé par la suite : les fibres gonflées dans le mélange TBAF/DMSO ont été laissées interagir de trois à cinq heures à 60°C avec 5 moles d'anhydride acétique/mole d'unité d'anhydroglucose dans un bain d'huile. La réaction a été effectuée en présence de 5 moles de pyridine/unité d'anhydroglucose (AGU) sous agitation magnétique. Le produit de la réaction a été ensuite précipité dans 300 mL de méthanol, isolé par filtration et lavé trois fois avec 250 ml méthanol. Le polymère a été ensuite séché pendant deux jours dans une étuve sous vide à 60°C.

Perpropionylation : deux procédures différentes ont été utilisées pour les fibres dérivatisées avec et sans tension. Ceci a été nécessaire en raison d'une grande différence du degré de

substitution des deux types de fibres comme il sera montré et discuté dans les parties suivantes de ce chapitre. Dans les deux cas, il a été vérifié que tous les groupements OH ont été complètement substitués. Pour la perpropionylation des fibres acétylées sans tension, 0.2 g de fibres ont interagi avec un mélange de 5 ml de pyridine et de 5 ml d'anhydride propionique en présence de 0.2 g de DMAP, utilisé comme catalyseur. La réaction a été effectuée pendant 24 heures à 80°C, sous agitation magnétique. La perpropionylation des fibres acétylées sous tension a été effectuée dans 5 ml d'anhydride propionique et un mélange de 5 ml DMSO et 0.54g TBAF (5% TBAF +95% DMSO). La réaction a été effectuée pendant une heure à 80°C. Les fibres ont été ensuite précipitées dans un mélange de 200 ml méthanol et eau (30%+70%) et lavées trois fois dans un mélange 200 ml méthanol + eau (les mêmes concentrations que précédemment). Le polymère a été séché pendant deux jours dans une étuve à vide à 60°C. Le degré de substitution des échantillons perpropionylés a été calculé selon l'équation 1 [Heinze et al.2006].

$$DS_{acyl} = 3 - \frac{7 \cdot I_{H,propionyl}}{3 \cdot I_{H,AGU}} \quad (1)$$

où  $I_{H,propionyl}$  représente l'intégrale du pic caractéristique des protons du méthyle et  $I_{AGU}$  est l'intégrale des protons de l'unité d'anhydroglucose (AGU).

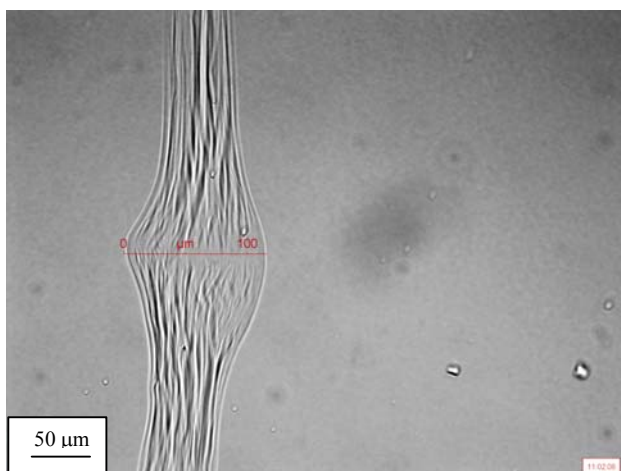
Les spectres du proton  $^1H$  RMN ont été mesurés dans du chloroforme deutéré ( $CDCl_3$ ) et DMSO deutéré ( $DMSO - d_6$ ) – 50 mg/mL avec un spectromètre Bruker Advance 250 travaillant à 250 MHz et température ambiante. Seize scans ont été réalisés. Les spectres FTIR ont été obtenus avec un spectromètre Nicolet Avatar 370 DTGS en faisant appel aux techniques ATR et KBr.

### **3. Résultats**

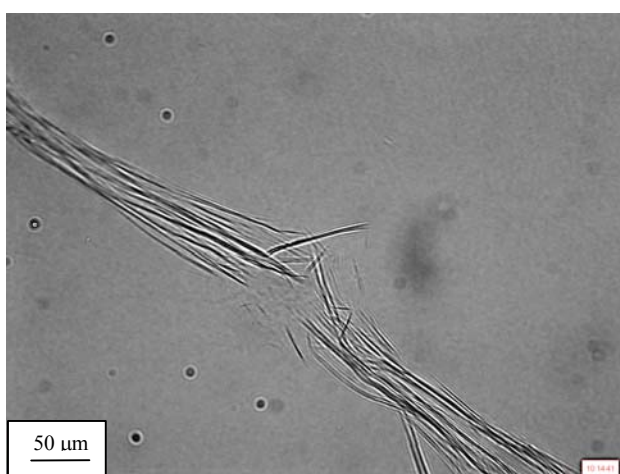
#### *3.1 Gonflement des fibres Lyocell sans tension*

En fonction de la concentration dans un mélange TBAF/DMSO les fibres Lyocell montrent le comportement suivant. Quand les fibres sont placées dans le DMSO sans TBAF, le rapport de gonflement est relativement faible (environ 1,5). Pour une solution contenant de 1 jusqu'à 5% de TABF en masse, un gonflement plus fort est observé qui est caractérisé par l'apparition d'anneaux localisés sur des zones différentes sur les fibres et ensuite par un gonflement homogène. Un exemple de tels anneaux et du début du gonflement est montré dans la Figure

3. Au dessus de 5% la dissolution a lieu avec une fragmentation en régions allongées qui se dissolvent comme montré dans la Figure 4.



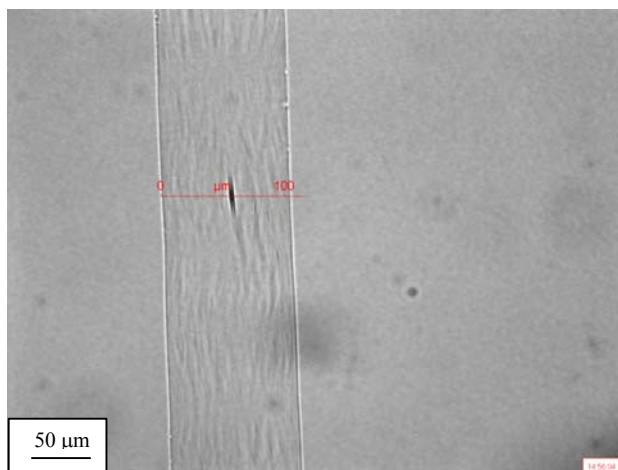
**Figure 3 :** Exemple de début de gonflement d'une fibre avec et sans tension



**Figure 4 :** Exemple de fragmentation et dissolution de la fibre sans tension dans 7% TBAF+DMSO

### 3.2 Gonflement des fibres Lyocell sous tension et rapport du gonflement

Comme dans le cas de fibres sans tension, les fibres sous tension montrent l'apparition d'anneaux suivis par un gonflement homogène tout le long de la fibre. Le gonflement homogène est montré dans la Figure 5.



**Figure 5 :** Gonflement homogène caractéristique pour une fibre sous tension à 1% TBAF+DMSO

L'évolution du rapport de gonflement en fonction de la concentration de TBAF dans le solvant TBAF+DMSO pour les fibres gonflées avec et sans tension est donnée dans le Tableau 1.

Concentration TBAF	Rapport du gonflement sans tension	Rapport du gonflement avec tension
0%	1,5	1,5
1%	9	8,7
5%	14	8

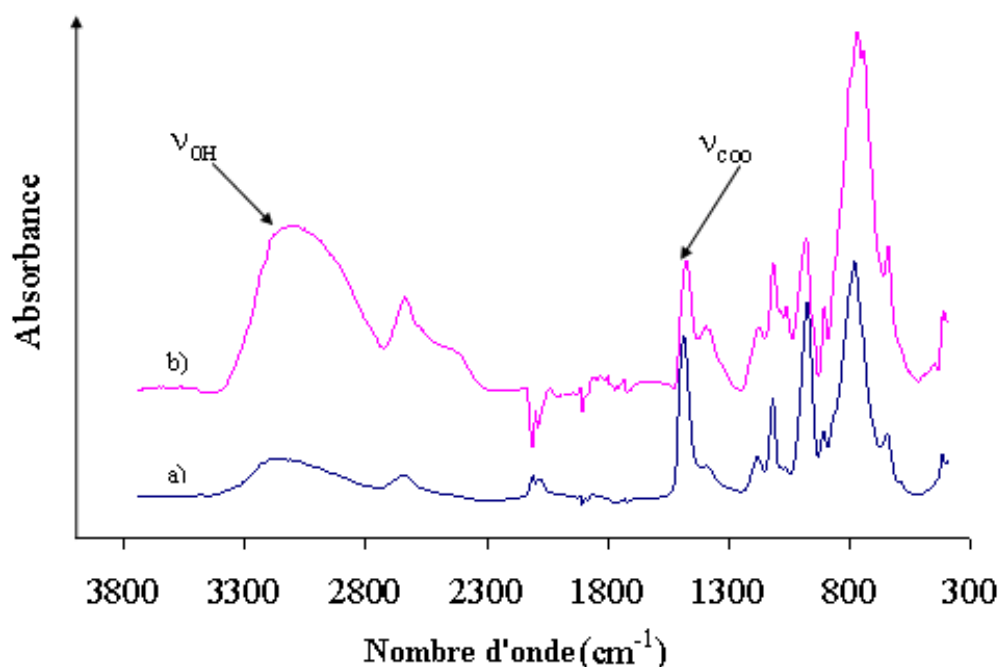
**Tableau 1:** Rapport du gonflement dans TBAF/DMSO à 60°C

Les rapports de gonflement sont relativement grands, avec une différence notable entre les deux cas, avec et sans tension pour une concentration de 5%TBAF. Le gonflement est beaucoup plus petit pour les fibres analysées sous tension. Compte tenu que le gonflement maximal est observé une concentration de 5%TBAF dans le DMSO (au dessus de 7% TBAF, les fibres se dissolvent), cette concentration a été choisie pour les expériences de dérivatisation.

### 3.3 Dérivatisation des fibres Lyocell

L'acétylation des fibres Lyocell a été effectuée dans DMSO avec 5% TBAF sur des fibres avec et sans tension. Il est important de mentionner ici que l'acétylation sans tension a été réalisée dans un milieu réactionnel initialement hétérogène, transformé dans un milieu homogène à partir du moment où les fibres acétylées atteignent un degré de substitution critique et sont solubles dans le milieu réactionnel. Au contraire, pour les fibres de cellulose sans tension le degré de substitution étant plus faible, le milieu réactionnel a été hétérogène. La tension limite donc la dérivatisation qui est bloquée à un faible degré de substitution. Au contraire, sans tension le degré de substitution est augmenté jusqu'au point de dissolution où la réaction devient homogène augmentant encore plus le degré de substitution.

Après acétylation et isolation des produits de réaction, la présence des groupements acétyles a été vérifiée par spectroscopie FT-IR. Des spectres typiques obtenues après acétylation avec et sans tension sont donnés dans la Figure 6.



**Figure 6** : Exemple des spectres FTIR des fibres Lyocell acétylées: a) sans tension et b) avec tension

Les fibres montrent les bandes de vibrations typiques pour l'ester à environ  $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$ , indiquant que les groupements hydroxyles ont été estérifiés. En comparant les intensités des signaux caractéristiques des groupements hydroxyles (-OH) et les signaux des esters pour les fibres acétylées il est clairement montré que les fibres dérivatisées sous tension ont un degré de substitution (DS) plus bas. La valeur du DS a pu être déterminée à l'aide de la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  du proton.

### 3.4 Caractérisation par Résonance Magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie RMN de l'acétate de cellulose perpropionylé représente un outil puissant qui est utilisé pour la détermination du degré de substitution (DS) des fibres. Après la perpropionylation des groupements OH restés libres, les déplacements chimiques des fractions acétyle et propionyle ont été détectées dans la gamme 1,0 jusqu'à 2,5 ppm. Les signaux caractéristiques des unités d'anhydroglucose sont localisés entre 3,3 et 5,25 ppm. Un

spectre typique obtenu après perpropionylation des fibres acétylées sans tension est montrés dans la Figure 7.

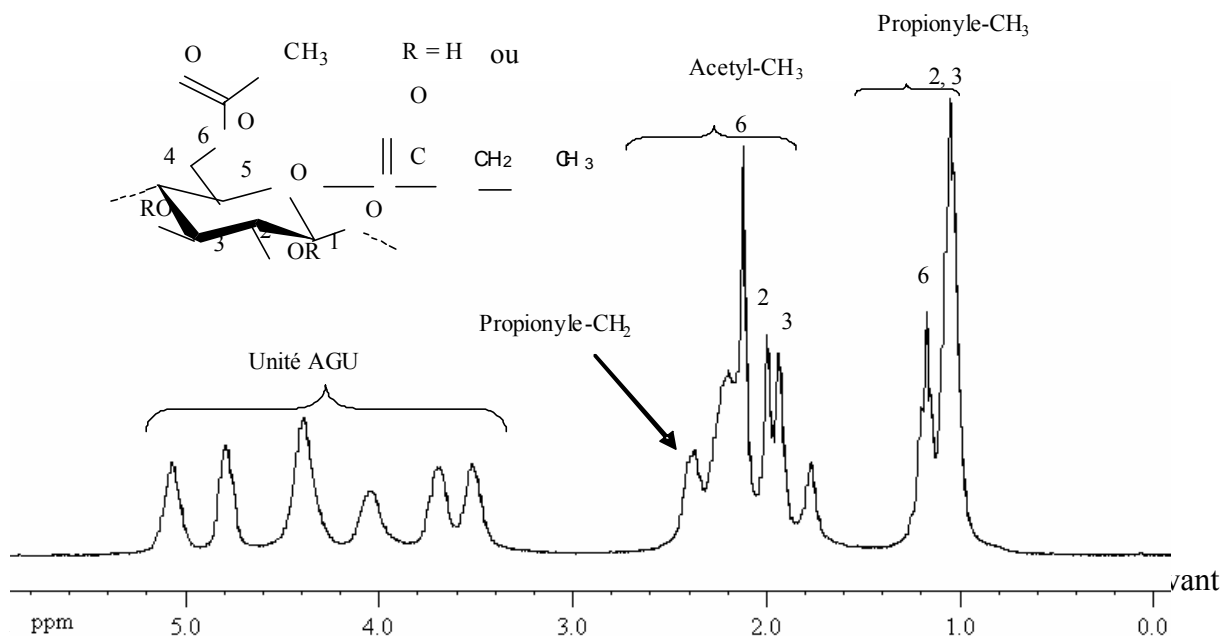


Figure 7: Exemple des spectres  $^1\text{H}$ -RMN des fibres perpropionylés sans tension, le solvant utilisé est le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ )

Le spectre obtenu est en accord avec ceux déjà mentionnés dans la littérature par [Heinze et al. 2006].

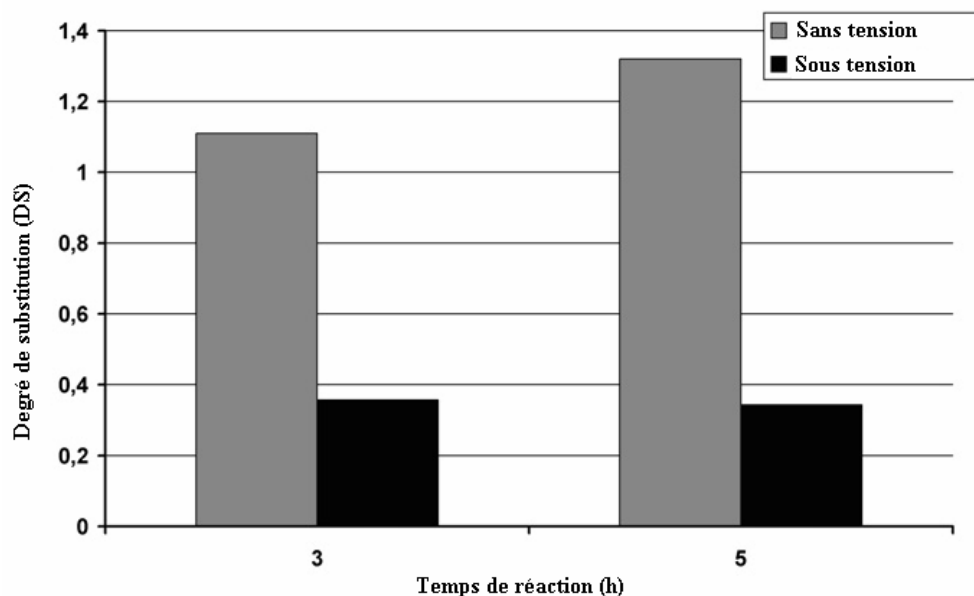
Le degré de substitution (DS) a été calculé selon l'équation 1. Dans le Tableau 2 est résumée la valeur du DS des fibres en fonction des conditions de dérivatisation (avec et sans tension).



Tension	Temps (h)	DS	Solubilité	
			Pyridine	DMSO
non	3	1,11	oui	oui
oui	3	0,48	non	non
oui	3	0,33	non	non
oui	3	0,26	non	non
non	5	1,32	oui	oui
oui	5	0,43	non	non
oui	5	0,38	non	non
oui	5	0,32	non	non
oui	5	0,24	non	non

**Tableau 2:** Conditions des réactions et DS obtenu pour les fibres dérivatisées. Les réactions ont été réalisées en utilisant une concentration de 5% TBAF/DMSO (en masse). Le rapport molaire de l'anhydride acétique ( $\text{Ac}_2\text{O}$ ) par unité d'anhydroglucose (AGU) est 1 :5 et la température de la réaction de 60°C.

Les fibres traitées sans tension ont un DS entre 1,1 et 1,3 (Tableau 2), qui augmente avec le temps de réaction. Ces valeurs du DS sont plus basses que celles obtenues pour des échantillons synthétisés à partir de la cellulose native. La dérivatisation des fibres de cellulose native sans tension de la cellulose dissoute dans un mélange de DMSO avec TBAF 5.7% a mené à l'obtention de valeurs du DS comprises entre 1,5 et 2,3 pour une masse molaire de 13 moles d'anhydride acétique per moles d'unité d'anhydroglucose [Ass et al. 2004]. Sous tension, les échantillons montrent un DS plus bas entre 0,2 et 0,5 (Figure 8). Comme montré dans le Tableau 2 les produits obtenus sans tension sont solubles dans Pyridine et DMSO. Au contraire, les produits obtenus sous tension ne sont pas solubles.



**Figure 8:** Evolution du DS avec et sans tension en fonction du temps de la réaction

#### **4. Discussions**

Comme montré dans le Tableau 1, le gonflement des fibres Lyocell sous tension est grand, mais plus petits que celui sans tension (rapport du gonflement de 14). Cependant un rapport du gonflement de 8 est assez important et implique qu'une quantité importante de l'agent du gonflement pénètre la fibre (le diamètre initial est augmenté par un facteur de 8 et le volume total de la fibre par un facteur de 64 à condition que la longueur de la fibre reste constante). Quelle que soit le cas de figure de l'augmentation du volume, sa valeur élevée devrait permettre la pénétration des substances réactives dans une proportion assez grande et de manière pas très différente du cas de gonflement sans tension. Ainsi, l'accessibilité des chaînes de cellulose par le solvant ne semble pas être la seule voie pour l'explication de la dissolution ou du traitement de la cellulose.

La réactivité avec et sans tension est très différente quand elle débute par le même état de gonflement des chaînes de la cellulose. Sans tension, la fibre subit un gonflement fort et la dérivatisation a lieu jusqu'à des valeurs du DS assez grandes pour dissoudre la cellulose dérivatisée augmentant encore plus le degré de dérivatisation. Sous tension, la dérivatisation n'est pas très efficace et reste à des valeurs basses qui ne permettent pas de dissolution pendant la dérivatisation. Le résultat final du DS montrant une large différence entre les deux cas (les valeurs du DS étant comprises entre 0,2-0,5 sous tension et 1,1-1,3 sans tension), est déformé par le fait que dans le cas sans tension la réaction passe par une transition d'un

système hétérogène vers un système homogène vers la fin du procédé. L'étape de fort intérêt est représentée par le début des réactions chimiques quand le système est hétérogène (la fibre est à l'état gonflé mais pas dissoute). Quand la fibre est sous tension, l'acétylation est fortement limitée, bloquée à un DS entre 0,2 et 0,5, tandis que le DS augmente beaucoup plus quand aucune tension n'est présente. Ceci montre que malgré le fort gonflement qui implique une accessibilité aux agents chimiques, le fait d'allonger les microfibrilles et les chaînes de cellulose sous tension limite fortement l'efficacité de la pénétration des agents chimiques. La réactivité de la cellulose et donc le DS obtenu peut être limité par plusieurs facteurs comme: (i) l'agrégation des chaînes ou au moins les fortes interactions à l'état gonflé. On peut supposer que plus fort est le gonflement, plus les chaînes sont séparées et donc plus réactives. Par contre ceci ne peut pas expliquer la différence entre les cas avec et sans tension compte tenu que le rapport du gonflement est grand pour les fibres sous tension. (ii) Un changement de la structure peut se produire comme résultat de la dérivatisation (acétylation) conduisant à un "dégonflement" et dans le cas d'un polymère dissout à une insolubilité. La réaction chimique étant similaire pour les fibres avec et sans tension, ceci ne peut pas être l'explication. (iii) Egalement, un changement dans l'équilibre de la réaction peut être exclu compte tenu que les réactions chimiques avec ou sans tension sont similaires.

En conséquence, les facteurs typiques qui limitent la réactivité ne peuvent pas être utilisés pour expliquer la différence significative de réactivité et la conversion des fibres de cellulose avec et sans tension. Les faibles valeurs du DS des fibres traitées sous tension pourraient aussi être dues à une répartition inégale de la substitution à l'intérieur de la fibre. On pourrait faire l'hypothèse que pour une raison ou autre la réaction est possible uniquement dans une partie de l'épaisseur de la fibre, donnant une valeur faible du DS lors de la mesure moyenne sur toute la fibre. Un moyen pour vérifier ceci a été de voir si les fibres acétylées sous tension ont un comportement de gonflement qui montrerait que la partie extérieure de la fibre se comporte différemment de la partie intérieure. Les résultats obtenus indiquent que les fibres acétylées sous tension ont un comportement de gonflement homogène, suggérant que les fractions acétylées sont distribuées de manière homogène dans le volume de la fibre. En outre, si l'extérieur des fibres était fortement substitué, cette partie de la fibre devrait être soluble dans DMSO avec 5% TBAF, ce qui n'est pas le cas. On peut donc conclure que sous tension, les fibres ne sont pas beaucoup substituées et que la substitution est répartie de manière plutôt homogène à l'intérieur de la fibre. La tension limite la réactivité de l'agent réactif même si celui-ci a accès aux chaînes de la cellulose à l'intérieur de la fibre. Nous proposons ici une hypothèse qui pourrait décrire les phénomènes observés. Le point commun est le fait que les

chaînes de cellulose sont orientées et liées intimement par des fortes liaisons hydrogène [Krässig 1993, Klemm et al. 1998]. La dissolution ou la réaction chimique implique que les molécules de réaction ou le solvant approchent les chaînes de cellulose et se couplent avec ceux-ci induisant des mouvements locaux de conformation qui dépendent du réactif utilisé et avec lequel interagissent les unités d'anhydroglucose. A quelques exceptions près, comme les mouvements vilebrequin, les mouvements locaux imposent à la chaîne de réorganiser sa conformation le long du son axe. Le manque de réactivité sous tension, en dépit de l'accessibilité du réactif, montre que les conformations locales nécessaires pour la solvation ou la réaction chimique des chaînes sont empêchées. Ceci peut être compris si l'on considère que les chaînes de cellulose sont en conformation étendue, conformation présente dans les fibres de cellulose régénérée [Lenz et al. 1993, Schurtz et al. 1995] dû au mode de production qui les figent après une forte extension en sortie de la buse de filage et aussi que les liaisons hydrogène maintiennent toujours les chaînes et microfibrilles de cellulose ensemble dans toute la fibre, même avec un grand gonflement par le solvant. Quand la longueur de la fibre est fixée par la tension, les mouvements moléculaires locaux nécessaires pour la solvation et les réactions chimiques sont limités. Sans pouvoir effectuer ces mouvements, les chaînes ne se dissolvent pas et ont des difficultés pour interagir avec les solvants. Au contraire, quand aucune tension n'est appliquée, les mouvements moléculaires sont favorisés et capables de perturber les liaisons hydrogène restantes. Le besoin d'une mobilité spatiale ou au moins la possibilité que des conformations spécifiques soient accessibles est être un facteur important qui devrait être prise ne compte pour la dissolution et la réactivité de la cellulose.

## **5. Conclusions**

Les résultats obtenus soutiennent l'idée proposée par Le Moigne 2008, selon laquelle, pour se dissoudre, les chaînes de cellulose doivent être capables d'effectuer des mouvements locaux de conformation nécessitant une mobilité des chaînes à grande distance qui n'est pas possible quand les chaînes sont bloquées par l'existence de liaisons hydrogène. En conséquence le besoin d'un mouvement spatial ou au moins la possibilité que des conformations spécifiques soient accessibles est un facteur important à prendre en compte lors de la dissolution ou la modification chimique. Des travaux complémentaires mettant l'accent sur la conformation du polymère, les interactions avec le réactif et le mouvement sous tension (par exemple par RMN) sont nécessaires afin de mieux évaluer les phénomènes physiques responsables des

résultats observés. Nous pensons que l'étude de la dissolution et des réactions chimiques de la cellulose en présence de contraintes imposées sur la cellulose (ou sur d'autres polymères qui possèdent des fortes liaisons hydrogène) peut être une nouvelle perspective pour améliorer les traitements déjà existants de la cellulose.

## **Références**

Ass B. A. P, Frollini E, Heinze T. Studies on the Homogeneous Acetylation of Cellulose in the Novel Solvent Dimethyl Sulfoxide/Tetrabutylammonium Fluoride Trihydrate *Macromol Biosci* **2004**, *4*, 1008-1013

Cuissinat, C.; Navard, P. Swelling and dissolution of cellulose. Part I: free floating cotton and wood fibres in N-methylmorpholine N-oxide- water mixtures *Macromol Symp* **2006**, *244*, 1-18

Cuissinat, C.; Navard, P.; Heinze, T. Swelling and dissolution of cellulose. Part IV: free floating cotton and wood fibres in ionic liquids *Carbohydrate Polymers*, **2008**, *72*, 590-596

Cuissinat, C.; Navard, P.; Heinze, T. Swelling and dissolution of cellulose, Part V: free floating cellulose derivatives fibres in aqueous systems and ionic liquid, *Cellulose*, **2008**, *15*, 75-80

Heinze T, Liebert T, Koschella A. *Esterification of polysaccharides*. Springer Berlin Heidelberg New York, **2006**

Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W. Comprehensive cellulose chemistry, vol. 1. Weinheim: Wiley-VCH; 1998

Krässig HA. In: Huglin MB, editor. Cellulose structure, accessibility and reactivity, polymer monographs, vol. 11. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers; **1993** [chapter 2].

Le Moigne N., Mécanismes de gonflement et dissolution des fibres de cellulose, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Sophia Antipolis (**2008**)

Lenz J, Schurz J, Wrentschur E. *Colloid Polym Sci* 1993; 271(5):460–8.

Schurz, J.; Lenz J.; Wrentschur, E. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1995**, 229, 175.

Warwicker JO, Jeffries R, Colbran RL, Robinson RN. A review of the literature on the effect of caustic soda and other swelling agents on the fine structure of cotton, Shirley Institute Pamphlet, vol. 93. England: St Ann's Press, 1966. pp. 25-70

### **Article publié**

Nicolas Le Moigne, Monica Spinu, Thomas Heinze, Patrick Navard

"Restricted dissolution and derivatization capacities of cellulose fibres under uniaxial elongational stress ", *Polymer*, 51, 447-453 (2010)





Le Moigne N., Spinu M., Heinze T., Navard P., *Restricted dissolution and derivatization capacities of cellulose fibres under uniaxial elongational stress*, Polymer 51, 2 (2010) Pages 447-453

The authors are grateful to the publisher, Elsevier, for letting the manuscript being archived in this Open Access repository. The final publication is available at <http://www.sciencedirect.com/>

DOI = <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.11.053>

# Restricted dissolution and derivatization capacities of cellulose fibres under uniaxial elongational stress

*Nicolas Le Moigne<sup>1</sup>, Monica Spinu<sup>1,2</sup>, Thomas Heinze<sup>2</sup> and Patrick Navard<sup>1\*</sup>*

1- Mines ParisTech, CEMEF - Centre de Mise en Forme des Matériaux, CNRS UMR 7635, BP 207, 1  
Rue Claude Daunesse, F-06904 Sophia Antipolis Cedex, France

2- Kompetenzzentrum Polysaccharidforschung, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Humboldtstrasse  
10, D-07743 Jena, Germany

Members of EPNOE, the European Polysaccharide Network of Excellence: [www.epnoe.eu](http://www.epnoe.eu)

\* Corresponding author. Tel: 33(0)493957466. Fax: 33(0)492389752. E-mail: [patrick.navard@mines-paristech.fr](mailto:patrick.navard@mines-paristech.fr)

## **Abstract**

Cellulose is a future major source of materials and biofuel but its extraction and its chemical or enzymatic treatments are difficult, polluting and inefficient tasks. The accessibility of the reagents to cellulose chains is indeed limited. Classical evoked reasons for this lack of accessibility are pore structure, tight hydrogen bond arrays, crystallinity and presence of resistant materials like lignin. Studying dissolution of cotton hairs and regenerated cellulose fibres in various solvents under uniaxial tension, we found that tension is preventing these fibres to dissolve in chemicals that would dissolve the same cellulose fibres tension-free. We show that what is controlling dissolution is not the degree of swelling since, at the same degree of swelling, fibres under tension does not dissolve while fibres without tension do. An important result is that when a fibre under tension (thus swollen but not dissolved) is breaking, it is immediately dissolving. Under tension, when the solvent is present around cellulose chains, it is activated to solvate the chains only when tension stress is released. A chemical reaction like acetylation of cellulose fibre under tension also gives an interesting result. The degree of substitution remains very low while the same experiment performed without tension leads to higher degree of substitution followed by the dissolution of the fibre (even increasing further the DS due to homogeneous reaction). We postulate that the lack of dissolution capacity or reacting activity under tension can be due to the hampering of local conformational movements, the cellulose chains being not able to perform axial movements. The availability of performing local conformational movements could be a main component of cellulose activation.

**Keywords:** cellulose, fibre, dissolution, reactivity, tension

## 1. Introduction

It is well known that cellulose present in cell walls is not “very accessible” [1], an empirical statement reflecting the difficulty to extract or treat cellulose. To overcome this accessibility problem, cell walls are usually swollen in various chemicals and/or under different thermodynamic conditions (like steam explosion) before cellulose can be extracted or treated. Classical evoked reasons for non-accessibility or difficulties to be treated are like limited pore accessibility, high chain length, high crystallinity, presence of hydrogen bonds or influence of other molecules like hemicelluloses or lignin [2]. It has been suggested that these reasons are not giving the full story and that other “long range” interactions should be hypothesized, without being able to identify the nature of these interactions [3].

During the course of a study on cellulose dissolution, we found incidentally that imposing a small uniaxial tension on cellulose fibres can have a dramatic effect, preventing dissolution in chemicals that are otherwise solvating the same tension-free cellulose. The effect of the tension was already well documented for cotton hairs in mercerization conditions [4]. It was shown that tension upon mercerization prevents the contractions, restricts the swelling and further increases the lustre, the tenacity and the Young’s modulus and decreases the elongation at break. One of the main explanations given is the fact that the tension favours the alignment of the cellulose microfibrils within the fibre. Also, the tension upon mercerization was reported to increase much less the degree of disorder of cotton hairs than slack mercerization. Tension has thus an influence on structural changes that occur upon mercerization. However, no data are reported concerning the effect of the tension on the dissolution or the reactivity of cellulose fibres which are processes of primary importance for cellulose transformation.

The objectives of the present work are to investigate the role of the tension on the dissolution and the reactivity of cellulose fibres. This will be evaluated by studying the swelling and dissolution mechanisms of cotton hairs and regenerated cellulose fibres with and without tension. Thanks to these observations, the consequence of the tension upon derivatization will be evaluated by measuring the degree of acetylation of regenerated cellulose fibres using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and FTIR spectroscopy. Native cotton hairs and regenerated cellulose fibres were swollen and dissolved with and

without tension in *N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO)-water solutions. Regenerated cellulose fibres were swollen with and without tension in mixtures of dimethyl sulfoxide (DMSO) and tetrabutylammonium fluoride trihydrate (TBAF) and derivatized to produce cellulose acetate.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Cellulose samples

Cotton hairs, *Gossypium barbadence*, with mean diameter of 15  $\mu\text{m}$ , were provided by INRA (France). Regenerated cellulose fibres (TENCEL®), Tencel fibres, with mean diameter of 11  $\mu\text{m}$  were provided by Lenzing AG (Austria). Another regenerated cellulose fibre (ALCERU® process), Alceru fibre, with a mean diameter of 12  $\mu\text{m}$  was provided by the Thuringische Institut für Textil und Kunststoff Forschung, Rudolstadt (TITK, Germany).

Cotton hairs are synthesized by nature and have a highly crystalline and very complex native wall structure with varying molecular orientation angle of cellulose chains (from 20 to 45° to the fibre axis) depending of the considered layer [1,4]. The regenerated cellulose fibres used are Lyocell cellulose fibres, i.e. cellulose fibres obtained in a coagulation bath after a dry jet wet spinning of a solution of cellulose in a mixture of water and NMMO. Regenerated cellulose fibres are composed of highly oriented parallel cellulose fibrils connected by amorphous regions being also oriented [5,6]. Pores or voids are present in these fibres and were also shown to be elongated in the fibre direction [7,8]. Abu-Rous et al. [9,10] showed that regenerated cellulose fibres contain only nanopores in the core of the fibre and a very porous skin layer. The structure of regenerated cellulose fibres is dependant of various parameters as the initial cellulose solution, the composition and the temperature of the aqueous regeneration bath and the spinning conditions [11,12].

## 2.2. Solvents

NMMO was provided by Sigma Aldrich in its anhydrous form. Mixtures of NMMO and water were prepared at 90°C and the water content was varied from 20 to 23% w/w. NMMO-water mixtures are classical solvents used in the industry to dissolve cellulose. At 90°C, the mixture is a solvent when the water content is above about 13% and below about 25%, depending on the physical characteristics and provenance of the cellulose used. The behaviour of cotton hairs in NMMO-water mixtures has been reported to depend on water concentration [13,14]: fast dissolution by fragmentation below 17% water, large swelling by ballooning, then dissolution between 19 to 23.5 % water, large swelling by ballooning, but no complete dissolution between 25 to 30 % water, homogeneous swelling and no dissolution between 35 to 40 % water, and very low swelling above 40 % water. In order to decrease dissolution kinetics (i.e. avoiding a fast disintegration of the fibres), we will use in this study water concentration in the NMMO-water solvent such as being able to dissolve regenerated cellulose fibres after a large swelling or cellulose cotton hairs after the production of balloons.

DMSO, TBAF, acetic anhydride, pyridine and 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) from Fluka were used as received. Köhler and Heinze [15] and Ass et al. [16] demonstrated that mixtures of DMSO/TBAF are good media for homogeneous derivatization reactions of cellulose under lab scale conditions.

## 2.3. Experimental protocols

Swelling, dissolution and derivatization trials were performed several times by different experimenters in order to check the reproducibility and the accuracy of the results.

### 2.3.1. Swelling and dissolution in NMMO-water

Experiments were performed by mixing the fibres and the solvent in a container made of two glass plates separated with double-sided tape. The solvent, previously heated at 90°C and contained in a pipette, was introduced by capillary forces between the two plates (Figure 1a), placed on a hot stage

with a controlled temperature. No agitation was applied to the mixture. To understand the influence of the fibre tension and the accessibility to the lumen for cotton hairs on the swelling and dissolution mechanisms, four configurations of experiments were tested (Figure 1b). Considering the dimension of the fibres and the experimental assembly, it is not possible to measure the initial tension applied to the fibres. The four configurations were defined as follows: (i) no tension: fibres were fixed with a long, loose length between the two blocking points, (ii) low tension: fibres were fixed so that the contraction upon swelling leads to a low tension of the fibre, (iii) high tension: fibres were put under gentle tension between the two points of silicone grease. Tension was increased due to swelling. The set-up used to place fibres under axial tension has two side effects. It is preventing fibres to rotate when swelling and it is not allowing chemicals to penetrate into the lumen by the end of the cotton hairs. (iv) no tension but access of solvent to lumen: an access to the lumen was allowed with fibres free at one end.

### *2.3.2. Swelling and dissolution in DMSO/TBAF*

A study of swelling and dissolution mechanisms with and without tension in DMSO/TBAF of isolated fibres was carried out at 60°C in a hot stage in a container made out of two glass plates. The solvent was introduced by capillary forces between the glass plates using a pipette. The preparation of the solvent was done by adding the quantity of TBAF to the DMSO solution in order to obtain mixtures of DMSO with up to 14% TBAF (w/w). Fibres free of tension were attached to one or two extremities and were free to move in the solvent. For inducing a tension, the fibre was attached to one extremity, stretched and then attached to the other extremity as was described above for experiments in NMMO-water.

### *2.3.3. Tensile stress control*

As mentioned above, the magnitude of the tensile stress was not quantitatively controlled due to the experimental set-up. In the case called “high tension”, the fibres were placed straight between the two blocking points (silicon grease, adhesive tape or clamps depending on the experiments). Since upon

swelling, the fibres are contracting, this brings a tension which magnitude was not possible to measure, but in some cases, was high enough to break the fibres. As will be seen, the knowledge of the stress magnitude is not of primary importance for the interpretation of the results.

#### 2.3.4. Optical microscopy observations

The swelling and dissolution mechanisms of isolated cotton hairs and regenerated cellulose fibres were observed by optical microscopy with a Metallux 3 (Leitz) equipped with a Linkam TMS 91 hot stage. The samples were investigated in transmission mode, at 90°C and 60°C for NMMO-water and DMSO/TBAF respectively. To obtain high resolution pictures, the microscope was equipped with a high resolution numerical reflex camera (3000\*2000 pixels) CANON D100 (Figure 3) and a high resolution 3-CCD camera (1360\*1024 pixels) JVC KY-F75U (Figure 4 and 5). In order to calculate the

*swelling ratio* =  $\frac{D}{D_i}$ , the diameter of the fibre was measured before ( $D_i$ ) and after swelling ( $D$ ).

#### 2.3.5. Derivatization procedure

500 mg of Alceru fibres were first swollen in a solution composed of 15 ml DMSO and 0.86 g TBAF (DMSO/5% TBAF w/w). The swelling was carried out for 30 minutes at 60°C using the configuration of Figure 2a. The same procedure was followed for the fibres under tension using for easier handling an amount of 300 mg of fibres with the same concentration (DMSO/5% TBAF w/w), with the configuration of Figure 2b. Acetylation procedure for all fibres (with and without tension) was carried out as follows: the fibres swollen in the mixture of DMSO/TBAF were allowed to interact for 3 and 5 hours at 60°C (oil bath) with 5 mol acetic anhydride per mol anhydroglucose unit (AGU). The reaction was carried out in presence of 5 mol pyridine/AGU under magnetic stirring. The samples were then put in 300 ml methanol, isolated by filtration, and washed three times with 250 ml methanol. The resulting products were dried for two days in vacuum at 60°C.



### 2.3.6. Perpropionylation

Two different procedures were used for the fibres derived with or without tension. This is due to the large difference in the degree of substitution (DS) obtained with and without tension, as will be seen and discussed in the following parts of the paper. In both cases, it was checked that all the OH groups were fully substituted after the end of the protocols. For the perpropionylation of acetylated fibres without tension, 0.2 g of fibres were allowed to interact with 5 ml pyridine and 5 ml propionic anhydride in presence of 0.2 g of DMAP used as catalyst. The reaction was carried out for 24 hours at 80°C, under magnetic stirring. The perpropionylation of the fibres acetylated under tension was carried out using 5 ml propionic anhydride and a mixture of 5 ml DMSO with 0,54 g TBAF (DMSO/5% TBAF w/w). The reaction was carried out for 1 hour at 80°C. The resulting products were precipitated in a mixture of 200 ml methanol and water (30%+70% w/w) and washed three times in 150 ml methanol + water (same concentrations as before). The resulting products were dried for 2 days in vacuum at 60°C. The DS of the perpropionylated fibres were calculated according to equation 1 [17].

$$DS_{Acyl} = 3 - \frac{7 \cdot I_{H,propionyl}}{3 \cdot I_{H,AGU}} \quad (1)$$

where  $I_{H,propionyl}$  is the peak integral of methyl protons moieties and  $I_{H,AGU}$  is the peak integral of protons of the AGU.

### 2.3.7. $^1H$ NMR and FTIR measurements

$^1H$  NMR spectra were measured in deuterated chloroform ( $CDCl_3$ ) and DMSO- $d_6$  - 50 mg/mL with a Bruker Advance 250 spectrometer running at 250 MHz at room temperature. Sixteen scans were accumulated. FTIR spectra were recorded on Nicolet Avatar 370 DTGS spectrometer using both ATR and KBr techniques.

### 3. Experimental results

#### 3.1. Influence of the tension on the swelling and dissolution mechanisms

##### 3.1.1. Swelling and dissolution without tension in NMMO-water

NMMO-water mixtures with water concentrations between 20 to 23 % are slowly dissolving cotton hairs through a ballooning mechanism. During swelling, cotton hairs undergo a large rotation and an axial contraction increasing with swelling [18]. The breaking of the primary wall involved by the swelling and the dissolution of the inside of the fibre leads to successive highly swollen regions (the location of balloons) in between regions of the hair which are keeping about the original hair diameter (unswollen regions). Balloons are formed by a membrane, surrounded by helices from the primary wall, and composed of older deposited secondary wall layers (S1 layer) enclosing dissolved cellulose from S2 layer. The sequence of dissolution is the following: first the inside of the fibre (S2 layer) by fragmentation, then the S1 wall, then the unswollen regions and remaining of the primary wall [14]. For the cotton hairs used, balloons reach a maximum swelling ratio of 5.3 in NMMO-water 20 to 23% (Figure 3a). Tencel fibres swell and then dissolve in NMMO-water mixtures with water concentration at 20% (Figure 4a). The maximum swelling ratio can reach 9.5 and the swollen fibre aspect is very translucent and difficult to visualize by optical microscopy. Tencel fibres are also contracting upon swelling, but they are not rotating. The fact that the Tencel fibres show higher swelling as compared to cotton hairs can be explained by the longitudinal orientation of their cellulose chains which do not impede the radial swelling.

##### 3.1.2. Swelling and dissolution under low tension in NMMO-water

When placed in the water concentration range of 20 to 23 %, loosely attached cotton hairs swell homogeneously and contract. This induces a low tension state with a maximum swelling ratio of about 4.8 (Figure 3b), similar to the swelling of the balloons (5.3) observed without tension right before their

dissolution. Swelling starts at localized places along the fibre but contrary to the tension-free case where the rolling of the primary wall limits its extension by forming unswollen regions [13,14,18], swelling extends along large dimensions along the hair until all the swelling regions merge. In marked contrast with the case without tension, hairs under low tension have no balloon and they are not dissolving: they are staying homogeneously swollen. In this homogeneous swollen state, the fibre is thus only composed of older deposited secondary wall layers (S1 layer) enclosing dissolved cellulose from S2 layer. In the case of Tencel fibres, for a water concentration of 20 %, fibres swell homogeneously and contract to reach a maximum swelling of about 5.2 (Figure 4b). This swelling depends of the initial length of fibre over the length between the two blocking points and can vary from 4.5 to 5.5. The main observation is that regenerated cellulose fibres and cotton hairs stay in this large swollen state and do not dissolve, contrary to the case with no axial tension. Without tension, the same swelling ratio would allow regenerated fibres and cotton hairs to dissolve.

This is the first important result showing that what is controlling dissolution is not the degree of swelling, since at the same degree of swelling, fibres under tension are not dissolving while fibres without tension are.

### *3.1.3. Swelling and dissolution under high tension in NMMO-water*

Between 20 and 23 % of water, cotton hairs swell homogeneously and do not dissolve, but their swelling decreases with increasing tension strength (Figure 3c). A very interesting point is that if tension is released suddenly as it occurs sometimes when the cotton hairs break due to a too high tension generated by the contraction, cotton hairs are dissolving immediately. The same phenomena are observed with Tencel fibres.

This is the second important results showing that under tension, when the solvent is present around cellulose chains, it is activated to solvate the chains only when stress is released.

#### *3.1.4. Accessibility to the lumen in NMMO-water*

Since the set-up leading to placing cotton hairs under axial tension was preventing access of solvents to the lumen, we checked that cotton hairs without tension and without access to the lumen were still showing the same swelling and dissolution mechanisms as free hairs. Lack of lumen access is not the reason for the above-observed phenomena when cotton hairs are placed under tension.

The above results thus show that tension is preventing cotton hairs and regenerated cellulose fibres to dissolve in NMMO-water mixtures that would dissolve the same cellulose fibre tension-free. In the next paragraph, we will check the influence of the tension on the derivatization of regenerated cellulose fibres.

### **3.2. Influence of the tension on the derivatization**

#### *3.2.1. Preliminary study of swelling and dissolution in DMSO/TBAF*

Alceru fibres with or without tension show a low swelling ratio (lower than 1.5) in pure DMSO. When the fibres without tension are dipped in 1% to 5% TBAF in DMSO, a much larger swelling occurs, starting with formation of sorts of rings localized on different zones of the fibre and finishing with a homogeneous swelling. With the fibres under tension, swelling ratio is about the same as without tension at 1% of TBAF in DMSO but much lower under tension at 5% concentration of TBAF (Table 1). Since at a concentration of 5% of TBAF in DMSO, the maximum swelling occurs (above 7% of TBAF, fibres are dissolving), this concentration was used in the derivatization experiments

#### *3.2.2. Derivatization of regenerated cellulose fibres*

Acetylation of Alceru fibres was performed in DMSO containing 5% TBAF with and without tension. Cellulose fibres without tension are first reacting heterogeneously, and then turned to homogeneous mixtures as soon as the degree of acetylation reaches a critical point where the cellulose acetate is soluble in the reaction medium. In contrast, when the acetylation was carried out under

tension, the degree of substitution is limited and is below this critical point, and the reaction stays heterogeneous. The influence of tension is thus to limit the extent of derivatization, which is blocked at a low degree of substitution. In contrast, without tension, the degree of substitution is increased up to the dissolution point where the reaction turns homogeneous, increasing even further the degree of substitution.

After acetylation and isolation of the products, the presence of acetyl groups was checked by FTIR spectroscopy. Typical spectra obtained for fibres after acetylation with and without tension are given in Figure 5. Both fibres show the typical vibrations of the ester moiety at about  $\nu = 1730\text{ cm}^{-1}$ , indicating that hydroxyl groups were esterified. Comparing the intensities of the OH- and ester signals for the differently acetylated fibres shows clearly that the fibres derivatized under tension possess a lower DS. The value of the DS could be determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

$^1\text{H}$  NMR spectroscopy of perpropionylated cellulose acetate is a useful tool to determine the DS of the samples. After perpropionylation of the remaining OH groups, the chemical shifts of the acetyl- and the propionyl moieties in the range 1.00 to 2.5 ppm were detected. The signals of the AGU are located between 3.3 and 5.25 ppm. A typical spectrum obtained after perpropionylation of the acetylated fibres without tension is shown on Figure 6. It is in good agreement with previous studies [17]. The DS was calculated according to equation 1. The DS values of the fibres as a function of the reaction conditions (with or without tension, reaction time) are given in Table 2.

The samples treated without tension have DS in the range of 1.1-1.3 (table 2) increasing with the reaction time (Figure 7). These DS values are lower compared to samples that are synthesized with native cellulose. The derivatization of native cellulose fibres without tension from the polymer dissolved in a mixture of DMSO/5.7% TBAF was shown to lead to DS values between 1.5 and 2.3 at a molar ratio of 13 mol of acetic anhydride per mol AGU [15]. With tension, the DS values are much smaller, in the range of 0.2-0.5 (Figure 7). As can be seen on Table 2, the resulting products are highly soluble in both pyridine and DMSO when no tension was applied during the reaction. In contrast, fibres that were reacting under tension are not soluble.

## 4. Discussion

Dissolution of a semi-crystalline polymer in a solvent proceeds classically through the local swelling of the polymer at the polymer-solvent interface followed by disentanglement and diffusion into the solvent [19]. There is no need for the whole polymer part to be accessible to the solvent prior to dissolution. Due to the difficulties for dissolving or chemically treating cellulose, it has always been postulated, and taken for granted, that the whole cellulose part must be first brought accessible to the solvent by methods like (i) opening of the pores present in native or regenerated cellulose, (ii) swelling non-crystalline regions, (iii) breakage of the crystalline areas, (iv) weakening the hydrogen-bond array by chemical or physical treatments or (v) decreasing molecular weight by chemical or enzymatic treatments. It is implicitly assumed that the classical mechanisms of polymer dissolution are not applicable to cellulose. The main result of this work is the absence of dissolution and a large decrease of chemical reactivity when cellulose fibres are put under tension and prevented to contract.

In NMMO-water, the swelling reached under low tension is of similar magnitude as the swelling of balloons seen during the dissolution of cotton hairs without tension. Similar swellings are also observed with and without tension for regenerated cellulose fibres. This shows that the opening of pores or the need for the cellulose chains to be close to the solvent are not the major reasons why cellulose is not fully dissolving in this solvent. The fact that a swollen cotton hair or a regenerated fibre under high tension is immediately dissolving when the fibre is breaking (breakage due to the tension stress generated by the swelling-induced contraction) shows that the solvent was present around chains prior to cotton hair breakage and was able to disrupt then the whole structure, solvating chains or chain aggregates. In DMSO/TBAF, swelling of fibres under tension is large (swelling ratio of 8) but smaller than without tension (swelling ratio of 14). However, a swelling ratio of 8 is still important and implies that a lot of swelling agent is present in the fibre (the initial diameter is increased by a factor 8 and the total volume of the fibre by a factor 64 considering that the length of the fibre stays constant during swelling). Whatever is the precise figure of the increase of volume, its large value should allow the penetration of reactants in a large proportion, not very different from the case of swelling without

tension. The accessibility of chains to solvent is thus not the full story for explaining cellulose dissolution and treatments.

The reactivity with and without tension is very different when starting from the same highly swollen state of the cellulose chains. Without tension, the fibre is highly swollen and the derivatization proceed up to DS values that are high enough to dissolve the derivatized cellulose, increasing further the degree of derivatization. Under tension, derivatization is not very efficient and is kept at such low values that no dissolution occurs upon derivatization. The final result of DS showing a large difference between the two cases (DS values being 0.2-0.5 under tension and 1.1-1.3 without tension) is biased by the fact that in the no tension case, the reaction has a transition towards a homogeneous derivatization at the end of the process. The step of great interest is when both reactions are in the heterogeneous state (the fibre is swollen but not dissolved), i.e. at the beginning of the chemical reactions. When the fibre is under tension, the acetylation is strongly inhibited, blocked at a DS of 0.2-0.5, while the DS is increasing much above this with no tension. It shows that to keep the fibres, and by extension the microfibrils and the cellulose chains, under tension is strongly limiting the efficiency, despite the swelling is very large and thus the fibres accessible to the chemicals. The reactivity of cellulose and hence the DS obtained can be limited by several factors. (i) Aggregation of chains or at least strong interactions in the swollen state is one serious issue. It can be assumed that the higher the swelling is, the more separated the chains are, and thus the more reactive they are. This cannot explain the difference between the cases under and without tension since the swelling ratio is already very high in the tension case. (ii) Change of structure as a result of the derivatization (acetylation) may occur sometimes leading to deswelling and in case of a dissolved polymer to insolubility and hence precipitation. The chemical reaction being similar with or without tension, this cannot explain the difference. (iii) Also a change in the equilibrium of the reaction can be ruled out since the chemical reactions are similar with and without tension. Thus, typical factors limiting reactivity cannot be easily used for explaining the significant difference in reagent reactivity and in the conversion of the cellulose fibres without tension and under tension. The low DS values of the fibres treated under tension could also be due to an uneven distribution of substitution inside the

fibre. It could be supposed that under tension, for an unknown reason, the reaction is only possible within a small core thickness, giving a low figure when the measurement of the substitution degree is averaged over the whole fibre. One way to check this was to see whether acetylated fibres under tension have a swelling behaviour that would show that the outside of the fibre behaves differently compared with the inside. The results obtained indicate that acetylated fibres synthesized under tension possess a homogeneous swelling behavior, suggesting that the acetyl moieties are distributed homogeneously within the fibre volume. In addition, if only the outside of fibres would be highly substituted, this part should be soluble in DMSO containing 5% TBAF, which is not the case. We can thus conclude that under tension, the fibres are not much substituted and rather homogeneously inside the whole fibre. Tension is inhibiting the reactivity of the reacting agent despite it has access to the cellulose chains, considering the high swelling ratio reached.

The fact that both cotton hairs and well oriented regenerated cellulose fibres are showing dissolution and reactivity inhibitions under tension indicates that the detailed structural morphology of the cellulose fibre is not involved. We will postulate here a simple explanation able to describe the observed phenomena. The common point is the fact that cellulose chains are oriented and interlinked into strong intermolecular hydrogen bond arrays [1,2]. Dissolution or chemical reaction impose that the reacting or solvating molecule approaches the cellulose chains and couples to it, inducing local conformational movements that depends on the reagent involves and to which site of the AGU it binds with. With few exceptions like crankshaft motions, local movements impose the chain to rearrange its conformation along its axis. The lack of reactivity under tension, despite having reagent accessibility, shows that the local conformations necessary for solvation or chemical reaction of the chains are prevented. This can be understood if we consider that cellulose chains are in straight, parallel conformation even in the non-crystalline regions in natural cotton hairs [20] and regenerated cellulose fibres [5,6] and that an hydrogen bond array is still linking all chains and microfibrils together in the entire sample, even with the large swelling involved. It implies that not all the intra and inter-molecular hydrogen bonds are broken. When the length of the fibre is fixed by tension, local molecular movements needed for the



solvation and for chemical reaction of the chains are inhibited. Without being able to perform these movements, chains are not dissolving and have difficulties to react. In contrast, when tension is not applied or released, the molecular movements are favoured and able to disrupt the remaining hydrogen bonds. The need of spatial mobility, at least the possibility that specific conformations are accessible, could thus be an important factor to be taken into account for cellulose dissolution and reactivity.

## 5. Conclusions

To be able to dissolve or to be chemically treated, we are postulating that cellulose chains must be allowed to perform local conformational movements requiring long range chain mobility, not possible when the chain is blocked within its hydrogen bond array. It is not enough for the chains to be close to the reagent or to be not crystalline. This result is suggesting that activation must concentrate on finding better ways to break the hydrogen bond array and prevent its reformation. Further work focusing on polymer conformation, interactions with reagent and movement (for example by NMR) under tension are needed to better assess the physical phenomena underlining the observed results. We believe that studying dissolution, chemical reactions or any other imposed constraint on cellulose (and possibly on other polymers having strong hydrogen bond arrays) can be an interesting new way to better understand cellulose molecular dynamics and chain physics and to improve existing cellulose treatments for dissolution.

**Acknowledgements.** PN and NLM thank J. Engelhardt, K. Jardeby, T. Hjerde, H. Harms, H. Höfte, M. Pierre, C. Pannetier and C. Schrempf for discussions and Borregaard, Dow Wolff Cellulosics GmbH, Lenzing AG and Spontex for their technical and financial support. PN, TH and MS thank the Thuringische Institut für Textil und Kunststoff Forschung for providing regenerated cellulose fibres. MS thank the support of EC Polysaccharide “EPNOE” project for her stay in Jena.

## References

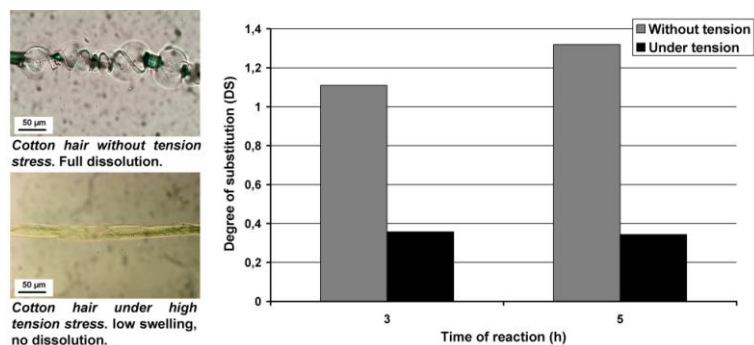
1. Krässig HA. In: Huglin MB editor. Cellulose structure, accessibility and reactivity, Polymer Monographs, vol. 11. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1993 (chapter 2).
2. Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U. Wagenknecht, W. Comprehensive cellulose chemistry, vol. 1. Weinheim: Wiley-VCH, 1998 (chapter 2).
3. Isogai A, Atalla RH. Cellulose 1998;5(4):309-319.
4. Warwicker JO, Jeffries R, Colbran RL, Robinson RN. A review of the literature on the effect of caustic soda and other swelling agents on the fine structure of cotton, Shirley Institute Pamphlet, vol. 93. England: St Ann's Press, 1966. pp. 25-70
5. Lenz J, Schurz J, Wrentschur E. Colloid Polym Sci 1993;271(5):460-468.
6. Schurz J. Lenzinger Ber 1994;74:37-40.
7. Crawshaw J, Vickers ME, Briggs NP, Heenan RK, Cameron RE. Polymer 2000;41(5):1873-1881.
8. Crawshaw J, Cameron RE. Polymer 2000;41(12):4691-4698.
9. Abu-Rous M, Ingolic E, Schuster KC. Cellulose 2006;13(4):411-419.
10. Abu-Rous M, Varga K, Bechtold T, Schuster KC. J Appl Polym Sci 2007;106(3):2083-2091.
11. Biganska O, Navard P. Cellulose 2009;16(2):179-188.
12. Schuster KC, Rohrer C, Eichinger D, Schmidtbauer J, Aldred P, Firgo H. Environmentally friendly lyocell fibres. In: Wallenberger FT, Weston NE, Editors. Natural Fibres, Plastics and Composites. Boston, Dordrecht, New York, London: Kluwer Academic Publishers, 2003. pp. 123-146.
13. Cuissinat C, Navard P. Macromol Symp 2006;244(1):1-18.
14. Le Moigne N, Montes E, Pannetier C, Höfte H, Navard P. Macromol Symp 2008;262(1):65-71.
15. Köhler S, Heinze T. Macromol Biosci 2007;7(3):307-314.
16. Ass BAP, Frollini E, Heinze T. Macromol Biosci 2004;4(11):1008-1013.
17. Heinze T, Liebert T, Koschella A. Esterification of polysaccharides. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2006 (chapter 8).

18. Le Moigne N, Bikard J, Navard P. Rotation and contraction of native and regenerated cellulose fibres upon swelling and dissolution: the role of morphological and stress unbalances, submitted to Cellulose
19. Miller-chou BA, Koenig JL. Prog Polym Sci 2003;28(8):1223-1270.
20. O'Sullivan AC. Cellulose 1997;4(3):173-207.

## Graphical abstract

### Restricted dissolution and derivatization capacities of cellulose fibres under uniaxial elongational stress

Nicolas Le Moigne, Monica Spinu, Thomas Heinze and Patrick Navard

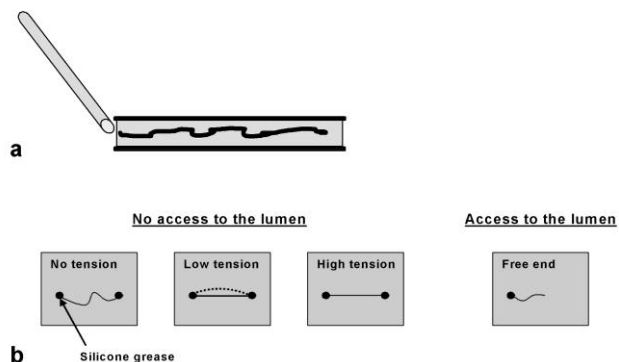


TBAF concentration	Swelling ratio without tension	Swelling ratio with tension
0%	<1.5	<1.5
1%	9	8.7
5%	14	8

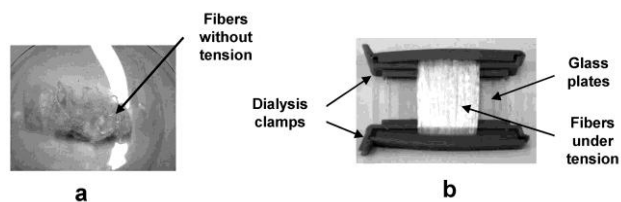
**Table 1.** Swelling ratio of Alceru fibres in DMSO/x% TBAF at 60°C.

Tension	Time (h)	DS	Solubility	
			Pyridine	DMSO
no	3	1.11	yes	yes
yes	3	0.48	no	no
yes	3	0.33	no	no
yes	3	0.26	no	no
no	5	1.32	yes	yes
yes	5	0.43	no	no
yes	5	0.38	no	no
yes	5	0.32	no	no
yes	5	0.24	no	no

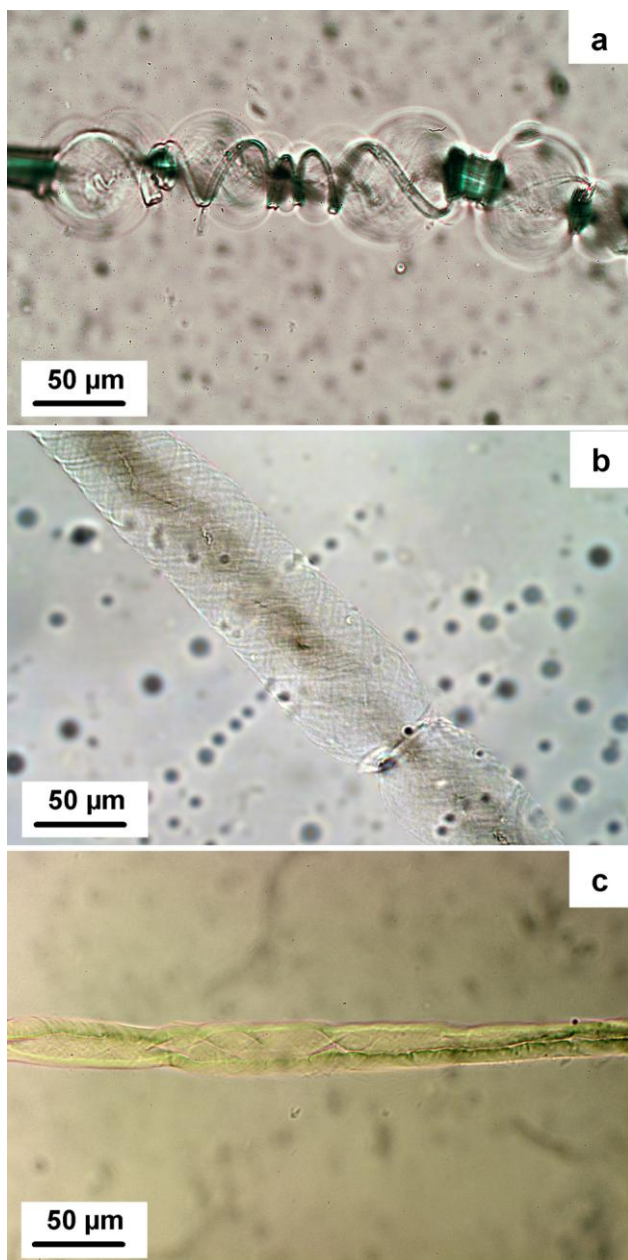
**Table 2.** Reactions conditions and DS obtained for the derivatized fibres. The reactions were carried out using a solution of DMSO/5% TBAF (w/w). The molar ratio of acetic anhydride per anhydroglucose unit (AGU) was 1:5 and the temperature of reaction was 60°C.



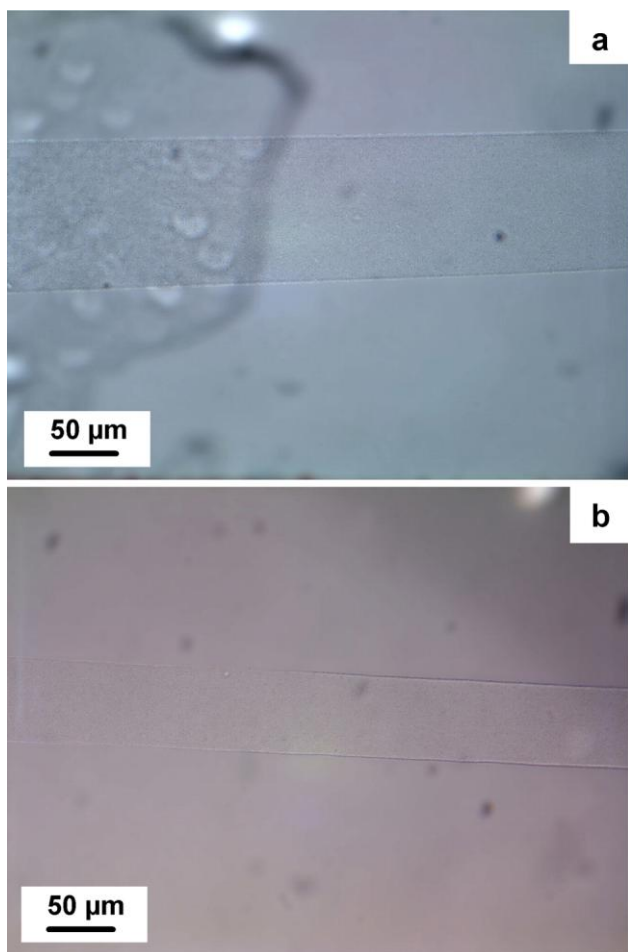
**Figure 1.** Experimental protocol and assembly for studying swelling and dissolution behavior of cellulose fibres in NMMO-water at 90°C. (a), The solvent is injected by capillarity between the two glass plates. (b), Four configurations of experiments: (i) no tension, (ii) under low tension (the fibre loosely attached reaches a low tension state due to the contraction during swelling), (iii) under higher tension, and (iv) free end with an access to the lumen in the case of cotton hairs.



**Figure 2.** Experimental assembly for derivatization experiments: (a) arrangement for derivatizing fibres without tension (fibres were simply placed in a random manner in the container with the chemical reagents) and (b) with tension (fibres were attached between two dialysis clamps in order to stretch them).

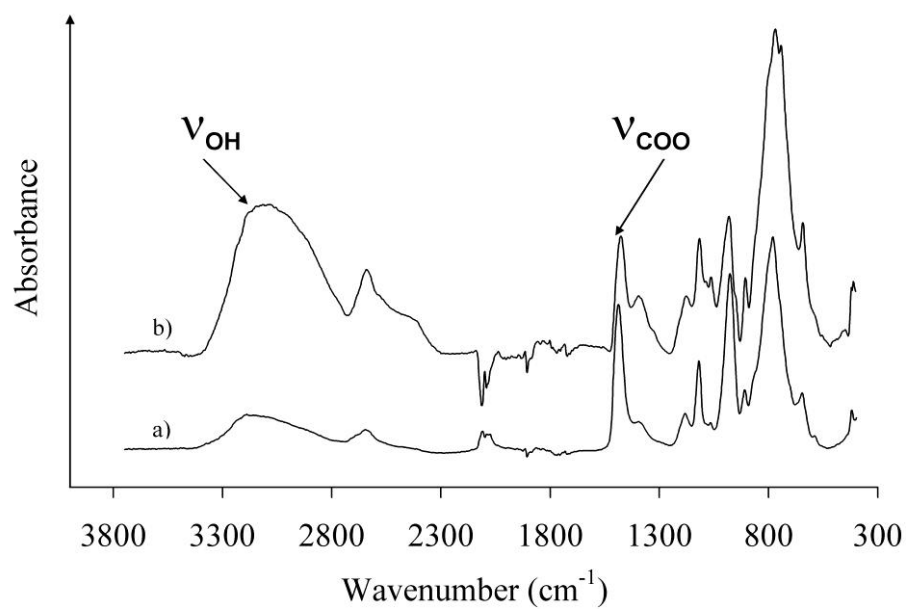


**Figure 3.** NMMO-water: swollen cotton hairs under varied conditions of tension. (a), Swelling by ballooning (ratio 5.3) right before the dissolution, no tension was applied to the fibre. (b), Large homogeneous swelling (ratio 4.8) and no dissolution, the fibre is under low tension. (c), Low homogeneous swelling (ratio 2) and no dissolution, a higher tension was applied to the fibre.

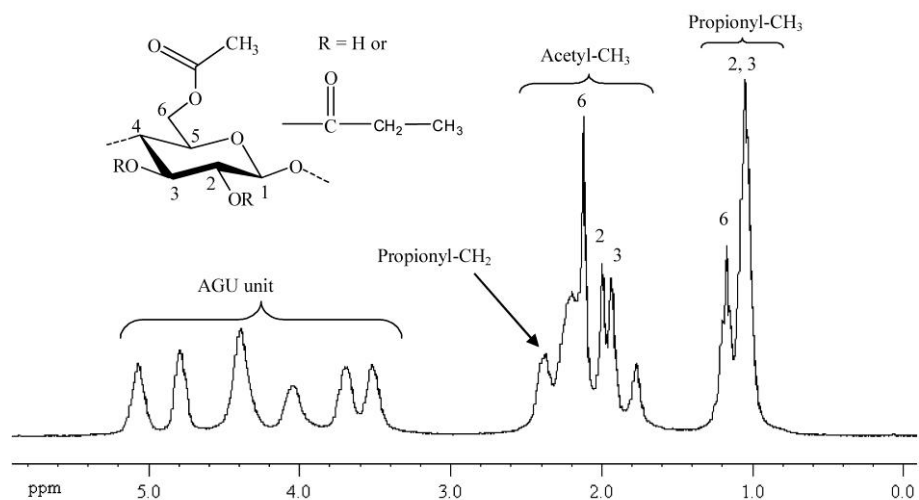


**Figure 4.** NMMO-water: swollen Tencel fibres under varied conditions of tension. (a) Very large homogeneous swelling (ratio 9.5) right before the dissolution, no tension was applied to the fibre. (b), Lower homogeneous swelling (ratio 5.2), the fibre is under low tension.

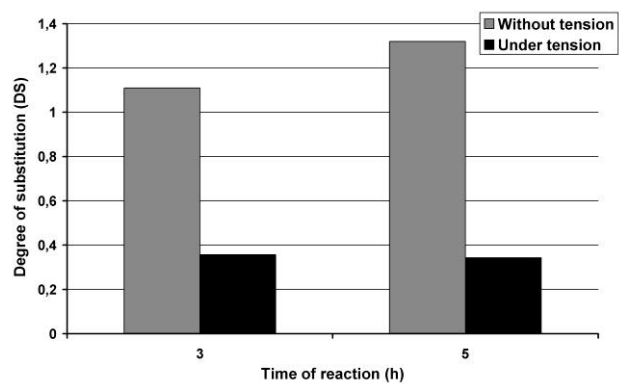




**Figure 5.** Example of FTIR spectra of acetylated Alceru fibres: a) without tension; b) with tension.



**Figure 6.** <sup>1</sup>H-NMR spectra of the perpropionylated samples without tension, solvent is deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>).



**Figure 7.** Evolution of the DS with and without tension versus the time of reaction.

## CONCLUSIONS

Le but de ce travail de recherche a été d'analyser certains des paramètres qui peuvent avoir une influence sur l'accessibilité des fibres de cellulose. Ceci a été réalisé en utilisant des solvants différents (NMMO et NaOH avec différentes quantités d'eau) et des conditions de traitement de la cellulose variées (cellulose à l'état humide, irradiation et traitement hydrothermal, application d'une tension).

Nous avons montré que les paramètres analysés dans cette étude ont une influence sur l'accessibilité de la cellulose, étant responsables de la bonne ou mauvaise dissolution/modifications de la cellulose. Par exemple, lorsqu'elles sont dans un état jamais séché, les fibres de cellulose présentent un comportement différent en fonction du solvant utilisé. Dans la NMMO-eau, la présence d'eau dans la fibre change le mécanisme de gonflement dans une gamme de fraction d'eau dans le solvant très étroite. L'excès local d'eau ne semble pas un obstacle à la dissolution. Dans le cas de NaOH-eau, la présence d'eau dans la fibre favorise la dissolution aux faibles quantités de NaOH, probablement en permettant aux ions  $\text{Na}^+$  de pénétrer plus facilement dans l'édifice cellulosique.

Nous avons réussi à identifier que la rugosité de surface est un paramètre important pour l'hornification, ce qui se traduit dans la capacité de reprise en eau des éponges. Ainsi, lorsque la surface est peu rugueuse à très petite échelle, inférieure au micron (cas des éponges carbamate et avicel), les surfaces des pores peuvent entrer en contact pendant le séchage et des liaisons hydrogène nombreuses peuvent se créer, difficiles à casser, empêchant la réouverture des pores. Au contraire, si une rugosité à petite échelle se superpose à la rugosité à grande échelle (ce qui est le cas des éponges préparées à partir du procédé viscosse), l'élasticité du matériau ne permettra pas un contact étendu entre les deux surfaces du pore et peu de liaisons hydrogène pourront se mettre en place, offrant la possibilité pour le pore de se ré-ouvrir.

Dans la même optique d'accessibilité dans un état humide, nous nous sommes intéressés aux effets de l'irradiation et d'un traitement hydrothermal sur la cristallinité des fibres de cellulose bactérienne. Sous l'effet de l'irradiation et du traitement en autoclave, nous avons montré une réduction graduelle de la cristallinité avec le DP et la température et avons mis en évidence que sous l'effet de l'irradiation, la cristallinité de la cellulose décroît et cet effet est encore plus prononcé par le traitement en pression et température. La méthode que nous avons appliquée ici pourrait bien entendu être appliquée à d'autres types de matériaux cellulosiques tels que les fibres de bois et de coton qui apporteraient des données supplémentaires sur l'accessibilité à l'état humide.

Enfin, un autre objectif de notre travail était de voir si la tension appliquée au cours d'une réaction chimique pourrait influencer son rendement. On a pu montrer que sous l'effet de la tension le degré de substitution de la cellulose est très faible en comparaison avec celui de la cellulose sans tension. Ceci nous a permis de conclure au moins pour l'acétylation des fibres régénérées (Lyocell) que le fait de gonfler les fibres dans un solvant afin d'être modifiées n'est pas le seul facteur à prendre en compte. Le besoin d'une mobilité spatiale ou au moins la possibilité que des conformations spécifiques soient accessibles au cours d'une modification chimique est d'une grande importance.

Nous avons pu apporter un éclairage sur certains aspects liés à l'accessibilité de la cellulose. Ce thème de recherche est cependant voué à être développé de façon intensive considérant l'engouement actuel pour les polymères bio-sourcés et pour la cellulose en particulier.



## **Résumé:**

La cellulose, bio-polymère de la famille des polysaccharides, fait depuis des années l'objet de nombreuses études de recherches visant une meilleure maîtrise de sa modification et de sa mise en forme. N'étant pas fusible en dessous de sa température de dégradation, la cellulose nécessite une mise en forme par dissolution. Pourtant, les procédés utilisés aujourd'hui pour sa mise en forme ne sont pas toujours bien optimisés entraînant une perte de matière ou des qualités du produit final qui ne sont pas toujours celles visées par l'industrie. Cette limitation est en partie due à sa structure complexe qui rend les chaînes de la cellulose difficilement accessibles. L'objectif scientifique de notre travail était d'analyser et essayer de comprendre certains des paramètres qui peuvent avoir une influence sur l'accessibilité de la cellulose: état humide, application d'une tension mécanique uniaxiale, irradiation. Nous avons montré que la structure poreuse de la cellulose est un facteur important à prendre en compte dans son accessibilité. Ainsi, en présence d'un mauvais solvant comme le NaOH-eau les fibres de cellulose montrent une meilleure accessibilité dans l'état jamais séché en comparaison avec les fibres à l'état séché, en raison d'une structure plus ouverte des fibres. La porosité a également été mise en évidence lors du séchage et re-humidification des surfaces modèles où nous avons mis en évidence le rôle des microporosités dans la reprise en eau. Ceci nous a permis de déduire que la faible hornification observée sur les produits régénérés à partir du procédé viscose est due à l'existence de microporosités à la surface de macroporosités qui ne permettent pas le contact entre les parois des pores lors de leur fermeture pendant le séchage, limitant fortement la capacité à créer des liaisons hydrogène irréversibles. Nous avons également montré qu'un facteur à prendre en compte lorsque l'on veut effectuer une modification chimique de la cellulose est le besoin que les chaînes soient suffisamment mobiles pour accéder à un éventail de conformations spécifiques.

## **Abstract:**

Cellulose, a bio-polymer belonging to polysaccharides family, has been for years the research topic of many studies having the purpose to better control its modification and processing. Since it is not melting below its degradation temperature, cellulose needs to go through a step of dissolution in order to be processed. However, the processes used today are not fully optimized resulting in a loss of material or final product quality. This limitation is partly due to its complex structure which makes cellulose chains difficult to be accessed to reactants. The scientific scope of our work was to analyse and try to understand some of the parameters that can have an influence on cellulose accessibility: wet state, application of an elongational mechanical stress, irradiation. We showed that the porous structure of cellulose is an important parameter to consider in its accessibility. Thus, in presence of a poor solvent such as water-NaOH cellulose, fibres show better accessibility in the never dried state compared with fibres in the dried state, due to a more open structure of fibres. The porosity was also shown to be an important factor controlling the hornification mechanism, as shown when studying model cellulose surfaces. We were able to show that the existence of a microporosity linked to the viscose process was the main inhibiting parameter preventing two opposite walls of a collapsing pore during drying to be irreversibly glued. Micropores generate a high rugosity that is preventing the formation of a tight array of hydrogen bonds. Finally, we showed that another factor to consider in the chemical modification of cellulose is the need for chain to be mobile enough to reach a high range of steric conformations.





## **Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose**

### **RESUME :**

La cellulose, bio-polymère de la famille des polysaccharides, fait depuis des années l'objet de nombreuses études de recherches visant une meilleure maîtrise de sa modification et de sa mise en forme. N'étant pas fusible en dessous de sa température de dégradation, la cellulose nécessite une mise en forme par dissolution. Pourtant, les procédés utilisés aujourd'hui pour sa mise en forme ne sont pas toujours bien optimisés entraînant une perte de matière ou des qualités du produit final qui ne sont pas toujours celles visées par l'industrie. Cette limitation est en partie due à sa structure complexe qui rend les chaînes de la cellulose difficilement accessibles. L'objectif scientifique de notre travail était d'analyser et essayer de comprendre certains des paramètres qui peuvent avoir une influence sur l'accessibilité de la cellulose: état humide, application d'une tension mécanique uniaxiale, irradiation. Nous avons montré que la structure poreuse de la cellulose est un facteur important à prendre en compte dans son accessibilité. Ainsi, en présence d'un mauvais solvant comme le NaOH-eau les fibres de cellulose montrent une meilleure accessibilité dans l'état jamais séché en comparaison avec les fibres à l'état séché, en raison d'une structure plus ouverte des fibres. La porosité a également été mise en évidence lors du séchage et re-humidification des surfaces modèles où nous avons mis en évidence le rôle des microporosités dans la reprise en eau. Ceci nous a permis de déduire que la faible hornification observée sur les produits régénérés à partir du procédé viscosse est due à l'existence de microporosités à la surface de macroporosités qui ne permettent pas le contact entre les parois des pores lors de leur fermeture pendant le séchage, limitant fortement la capacité à créer des liaisons hydrogène irréversibles. Nous avons également montré qu'un facteur à prendre en compte lorsque l'on veut effectuer une modification chimique de la cellulose est le besoin que les chaînes soient suffisamment mobiles pour accéder à un éventail de conformations spécifiques.

## **Evaluation of physical and physico-chemical parameters influencing cellulose accessibility**

### **ABSTRACT :**

Cellulose, a bio-polymer belonging to polysaccharides family, has been for years the research topic of many studies having the purpose to better control its modification and processing. Since it is not melting below its degradation temperature, cellulose needs to go through a step of dissolution in order to be processed. However, the processes used today are not fully optimized resulting in a loss of material or final product quality. This limitation is partly due to its complex structure which makes cellulose chains difficult to be accessed to reactants. The scientific scope of our work was to analyse and try to understand some of the parameters that can have an influence on cellulose accessibility: wet state, application of an elongational mechanical stress, irradiation. We showed that the porous structure of cellulose is an important parameter to consider in its accessibility. Thus, in presence of a poor solvent such as water-NaOH cellulose, fibres show better accessibility in the never dried state compared with fibres in the dried state, due to a more open structure of fibres. The porosity was also shown to be an important factor controlling the hornification mechanism, as shown when studying model cellulose surfaces. We were able to show that the existence of a microporosity linked to the viscose process was the main inhibiting parameter preventing two opposite walls of a collapsing pore during drying to be irreversibly glued. Micropores generate a high rugosity that is preventing the formation of a tight array of hydrogen bonds. Finally, we showed that another factor to consider in the chemical modification of cellulose is the need for chain to be mobile enough to reach a high range of steric conformations.