

Influence des paramètres d'impregnation à la nanocellulose sur les propriétés de traction à sec d'un renfort unidirectionnel de lin

Influence of nanocellulose impregnation parameters on the dry tensile properties of a unidirectional flax reinforcement.

Gilbert Lebrun¹, Antonin Adnot², Éric Loranger¹

1 : Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies (I²E³),
Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR)
3351, boul. des Forges, C.P.500, Trois-Rivières, Canada, G9A 5R4
e-mail : gilbert.lebrun@uqtr.ca et eric.loranger@uqtr.ca

2 : Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, ParisTech, Paris
6 et 8, Avenue Blaise-Pascal, cité Descartes, Champs-sur-Marne,
74455 Marne La Vallée CEDEX 2
e-mail : adnot.antonin@gmail.com

Résumé

Comme renfort dans les composites, les fibres naturelles possèdent des propriétés intrinsèques équivalentes aux fibres de verre. Pour environ 45% en volume de fibres, la résistance en traction et le module d'élasticité d'un composite unidirectionnel (UD) de lin atteignent des valeurs d'environ 300 MPa et 25 à 30 GPa respectivement. Ce travail cherche à évaluer s'il serait possible d'augmenter ces valeurs par l'ajout de nanofibres de cellulose intercalées entre les fibres UD et ce, sans affecter significativement la densité surfacique du renfort. Des renforts UD commerciaux de lin sont imprégnés d'une solution aqueuse contenant environ 3% de nanofibres. Après compaction à l'état humide suivi d'un séchage, des essais de traction sur les renforts secs ont été réalisés. Les résultats montrent que la contrainte de rupture et le module d'élasticité augmentent significativement avec l'ajout des nanofibres, augmentations maximales respectives de 78% et 48% pour une seule couche. Pour des stratifiés de 2 à 6 plis, la contrainte de rupture apparente des fibres (contrainte de rupture normalisée par V_f) augmente fortement, avec des valeurs atteignant environ 185 MPa comparativement à 65 MPa pour les mêmes stratifiés de lin UD sans nanofibres. Ces résultats sont intéressants dans l'optique du moulage éventuel de pièces composites faites de renforts imprégnés de nanocellulose.

Abstract

As reinforcement in composites, natural fibers have intrinsic properties equivalent to glass fibers. For a fiber volume content of 45%, the tensile strength and modulus of elasticity of a unidirectional (UD) flax composite reach values of about 300 MPa and 25 to 30 GPa, respectively. This work seeks to evaluate whether it would be possible to increase these values by adding cellulose nanofibers intercalated between the UD fibers without significantly affecting the surface density of the reinforcement. Commercial UD flax reinforcements are impregnated with an aqueous solution containing about 3% nanofibers. After compaction in the wet state followed by drying, tensile tests on the dry reinforcements were carried out. The results show that the strength and modulus of elasticity increase significantly with the addition of nanofibers, maximum increases of 78% and 63% respectively for a single layer. For 2- to 6-ply laminates, the apparent fiber tensile strength (V_f normalized tensile strength) increases sharply, with values up to about 185 MPa compared to 65 MPa for the same UD laminates without nanofibers. These results are interesting in view of composite parts eventually made of these reinforcements impregnated with nanocellulose.

Mots Clés : Composite, renfort, unidirectionnel, lin, nanocellulose

Keywords : Composite, reinforcement, unidirectional, flax, nanocellulose

1. Introduction

De nombreux chercheurs ont tentés d'exploiter les propriétés mécaniques élevées du lin en l'utilisant comme renfort dans une matrice polymère. De par leurs propriétés mécaniques élevées et leur faible densité, le secteur automobile a opté pour de nombreuses pièces non-structurelles réalisées à base de lin imprégné de résine [1]. De même, par la quantité disponible et son caractère renouvelable, la nanocellulose séduit de plus en plus d'industriels et d'équipes de recherche. Ses

propriétés physiques et chimiques sont mises tous les jours à rudes épreuves afin d'en faire l'un des futurs matériaux conducteurs, créer de nouveaux filtres à particules, ou encore produire des emballages alimentaires biodégradables. Des études précédentes ont démontrées l'intérêt d'utiliser un liant papier ou mat en surface des fils UD de lin afin de maintenir ceux-ci bien alignés et ainsi améliorer la rigidité et la résistance dans le sens des fibres des composites obtenus [2, 3]. Dans la présente étude, les nanofibrilles de cellulose (NFC) sont utilisées en surface d'un renfort unidirectionnel (UD) de lin, en remplacement du liant papier ou mat, dans l'optique d'améliorer les propriétés mécaniques du renfort à sec (en termes de rigidité et de résistance). Les NFC pouvant s'insérer à l'intérieur des fils de lin pour créer un réseau rigide tridimensionnel, il est escompté que toute amélioration des propriétés à sec des renforts viendra améliorer les propriétés mécaniques des matériaux composites de lin obtenus des renforts (après imprégnation avec divers types de résines).

2. Expérimental

2.1 Matériaux

Un tissu UD de lin de style TF-06-U de la compagnie Texonic (Québec, Canada), de 200 g/m^2 , est utilisé comme renfort de base (Fig. 1). La méthode utilisée pour obtenir des nanofibrilles de cellulose (NFC) est décrite dans les travaux de Loranger et coll. [4, 5]. Elle comprend l'usage d'un traitement mécanique par désintégrateur de pâte Kraft blanchie de feuillus [6]. Un seul mode opératoire mais trois types de nanocellulose différents, nommés respectivement Nano 1, Nano 2 et Nano 3 (Tab. 1), ont été testés. Par exemple, pour obtenir la Nano 1, il a fallu mélanger 38 g de TEMPO, 130 g de NaBr et 5,5 L de NaOCl à une suspension de pâte Kraft à 1% en poids, correspondant à 400 g de pâte sèche dans 40 L d'eau déminéralisée. La solution de NaOCl à 6% est introduite à débit constant pendant les 30 premières minutes grâce à une pompe péristaltique. La manipulation dure 90 minutes pendant lesquelles la température est fixée à 25°C et le pH stabilisé à 10,5. Cette réaction est catalysée acoustiquement par ultrasons à une fréquence du sonoréacteur de 170 kHz et une puissance de 125W. La réaction est finalement arrêtée par l'ajout de peroxyde d'hydrogène à 1%. Afin de récupérer les 400 g de pâte oxydée, la suspension est filtrée puis lavée 3 fois à l'eau déminéralisée. Les conditions de fabrication des Nano 2 et 3 sont les mêmes avec des masses de pâte Kraft de 770 et 500 g respectivement. La dernière étape consiste en une défibrillation de la pâte Kraft oxydée qui vient mécaniquement séparer les fibres les unes des autres et donner à la solution l'aspect d'un liquide visqueux qui n'est autre qu'une suspension colloïdale (Fig. 1). Cette défibrillation est une conséquence directe de la création de groupements carboxyles en surface des nanofibres de cellulose par le système TEMPO et leur taux peut aisément être ajusté par les quantités de réactifs [7]. En effet, un des objectifs principal de l'oxydation par TEMPO est d'activer les chaînes de cellulose en y insérant un groupe carboxylate (COO^-), plus réactif qu'un groupe hydroxyle, ce qui lui confère une charge de surface plus importante pour faciliter la fabrication des NFC. Donc en supplément des liens hydroxyles de surface, les groupements carboxyle pourront aussi favoriser les liaisons hydrogène fibre-fibre.

2.2 Imprégnation et préparation des renforts

L'imprégnation des renforts par la solution de nanocellulose fut réalisée par le procédé bien connu de moulage au contact (Fig. 2). Tout d'abord, le lin fut séché à l'étuve à 60°C pendant 3h. Ensuite, une couche de renfort fut déposée sur une plaque en prenant soin de maintenir les fibres parallèles en maintenant les extrémités des fibres à l'aide d'une barre métallique serrée à la plaque par des serre-joints. Une fois le pli fixé, 20 g de solution de nanocellulose par 100 cm^2 de lin fut déposée et étendue délicatement à l'aide d'un pinceau et d'un rouleau jusqu'à imprégnation complète du pli. Cette étape fut répétée, un pli à la fois, jusqu'à obtention du nombre de plis désirés dans le stratifié final. Une fois le nombre de couches atteint, le surplus de nanocellulose fut enlevé à l'aide d'une barre à coucher dont la distance inter-sillons est à peu près égale au diamètre des fils de lin. La barre



Fig. 1. Renfort UD et solution de nanocellulose.

	NANO 1	NANO 2	NANO 3
Masse pâte Kraft (g)	400	770	500
Taux de carboxyles (mmol/kg)	1840	1189	1271
Masse TEMPO (g)	38	38,5	25
Masse NaBr (g)	130	96,2	98
Volume NaOCl (L)	5,5	5,4	5
Puissance ultrasons (W)	125	125	125
Fréquence ultrasons (kHz)	170	170	170

Tab. 1: Récapitulatifs des conditions expérimentales pour obtenir les gels de nanocellulose.

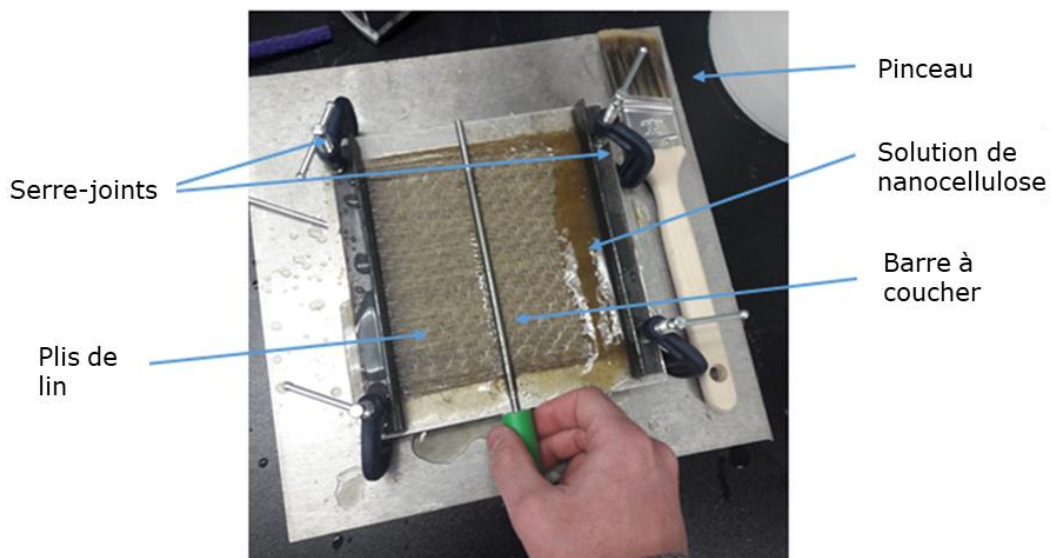


Fig. 2. Imprégnation des renforts UD.

fut roulée d'une extrémité à l'autre du stratifié en exerçant une pression légère constante. Un dernier coup de pinceau fut appliqué sur le stratifié pour homogénéiser le gel en surface avant séchage ou passage à la presse. Les renforts non-imprégnés de nanocellulose ont été imprégnés avec la même quantité d'eau que les renforts imprégnés de nanocellulose afin de comparer les résultats de

caractérisation décrits ci-dessous. Les stratifiés, qu'ils soient imprégnés de nanocellulose ou non, ont ensuite été passés sous presse afin d'ajuster la fraction volumique de fibres et créer les liaisons interfibrilles et interplis par le biais de la nanocellulose. Pour ce faire, le renfort fut inséré entre deux feuilles de silicone et placé entre deux plaques d'aluminium. Le silicone évite l'adhésion du stratifié sur les plaques métalliques. Il fut ensuite pressé à l'aide d'une presse hydraulique chauffante de marque DAKE® Hand Operated Laboratory, modèle 44-250. Une fois la pression voulue atteinte, elle fut maintenue pendant 30 secondes. À noter que si la solution de nanocellulose est trop visqueuse, elle a tendance à écarter les fils de lin les uns des autres lors du passage à la presse, d'où l'utilisation d'une barre à coucher pour enlever le surplus de nanocellulose avant pressage. La solution de nanocellulose étant constituée à plus de 97% d'eau et malgré le pressage, le lin est sursaturé d'eau. Le séchage final fut réalisé à l'étuve à 60°C pendant 2 heures, temps de séchage évalué expérimentalement et jugé suffisant pour sécher les renforts. Le problème principal du séchage de la nanocellulose est son retrait important. Pour éviter aux renforts de gondoler lors du séchage, des poids ont été disposés aux extrémités du stratifié.

2.3 Essais de caractérisation

La résistance à la rupture et le module d'élasticité ont été mesurés par des essais en traction selon la norme ASTM D3039, utilisée pour les composites stratifiés. Une machine d'essais INSTRON modèle

4201, équipée d'un logiciel d'acquisition et munie d'une cellule de charge de 500 N fut utilisée. Des essais sur feuilles de nanocellulose furent aussi réalisés pour comparer les différentes solutions de nanocellulose. Des éprouvettes rectangulaires, de 1,5 cm de large par 15 cm de long pour les stratifiés et de 1,5 cm de large par 6 cm de long pour les films de nanocellulose, furent obtenues des plaques respectives. Les éprouvettes sont découpées dans le sens des fibres à l'aide d'une tranche à papier et la section transversale fut obtenue en mesurant l'épaisseur des éprouvettes au micromètre et la largeur au vernier. La force initiale nulle ainsi que la position initiale sont enregistrées une fois l'éprouvette insérée dans les mors pneumatiques de l'appareil. Une vitesse de déplacement de 10 mm/min fut imposée et la force appliquée et le déplacement furent relevés toutes les 0,5 secondes et convertis en déformation et contrainte. Pour éviter le poids d'un extensomètre rattaché au stratifié sec (non-imprégné de résine), le déplacement de la machine INSTRON fut utilisé pour calculer la déformation. Un minimum de 5 éprouvettes ont été testées pour chaque type de matériau dans une salle à température et humidité contrôlées (25°C, 50% d'humidité relative) dans laquelle les éprouvettes ont été déposées 24 heures avant le début des essais. Au final et après caractérisation des films de nanocellulose, la solution Nano 2, plus performante tel que discuté plus loin, fut considérée pour la fabrication des stratifiés lin-nano. La fabrication des stratifiés fut donc réalisée selon les paramètres du Tab. 2.

Méthode d'imprégnation	Nanocellulose	Pression	Méthode de séchage	Température de séchage
Contact	Nano 2	20 bar	Etuve	60°C

Tab. 2. Combinaison finale des paramètres de fabrication des stratifiés.

3. Résultats

3.1 Effet des paramètres de fabrication des renforts lin-nano sur les propriétés

Des essais à partir de solutions diluées de Nano 1 a permis d'établir la corrélation entre les paramètres de fabrication des renforts lin-nano et la résistance à la traction pour un pli de renfort de lin imprégné de nanocellulose. Les Fig. 3 à 5 montrent respectivement l'influence du mode et de la température de séchage, de la siccité (% massique de nanocellulose dans un volume de solution

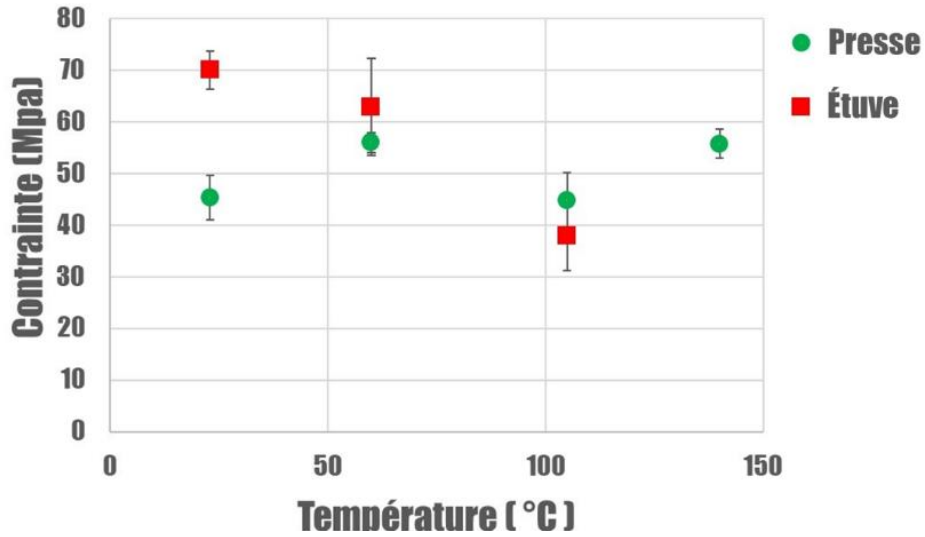


Fig. 3. Contrainte maximale en traction en fonction de la température et de la méthode de séchage.

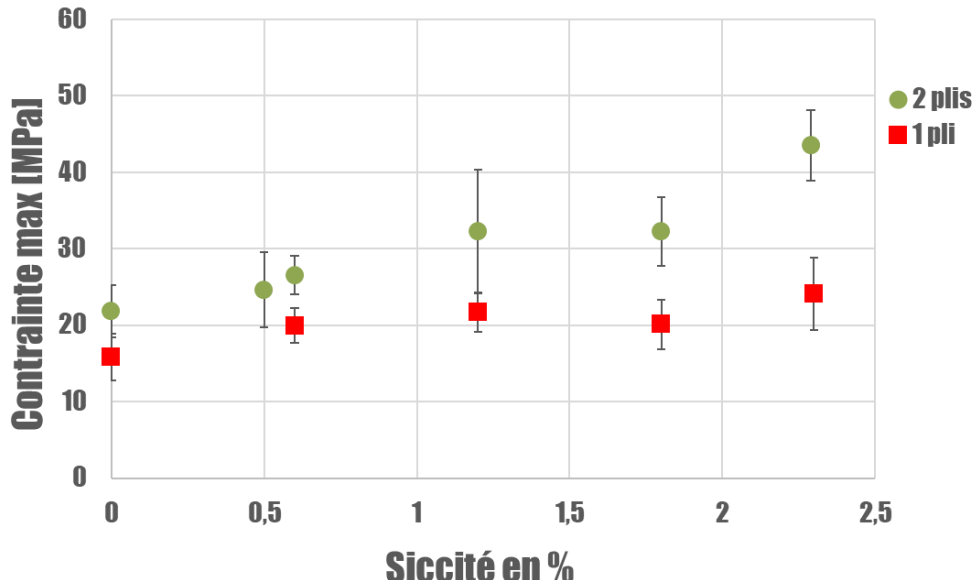


Fig. 4. Effet de la siccité du gel NFC (Nano 1) et du nombre de plis sur la contrainte à la rupture.

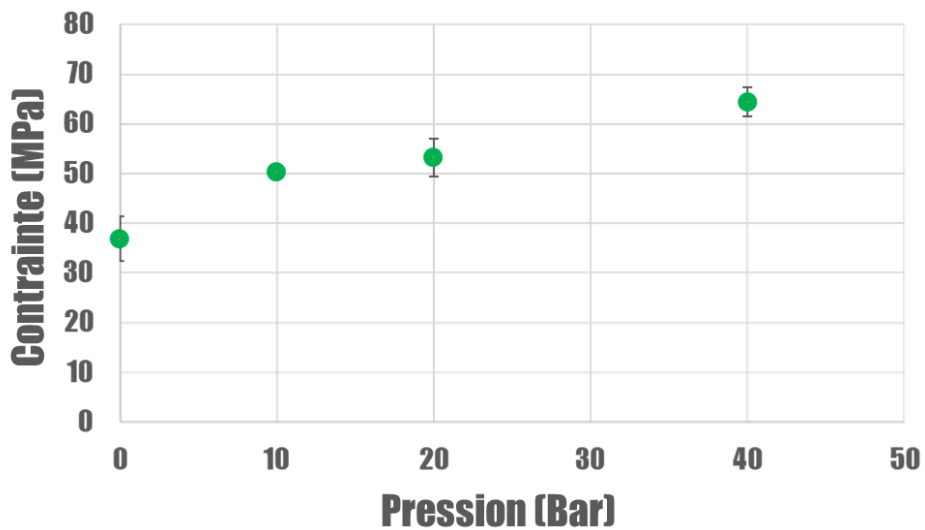


Fig. 5. Résistance en traction des renforts (nano 1) en fonction de la pression exercée sur le renfort avant séchage.

donné), du nombre de plis de même que de la pression de compaction sur la résistance à rupture du renfort après séchage. De la Fig. 3, lors du séchage à l'étuve, une perte de performance est observée dès 80°C. Cet effet n'est pas observé pour le renfort séché à la presse chauffante où les propriétés se maintiennent avec la température de séchage tout en étant plus faibles que le séchage à l'étuve à basse température. Ces résultats peuvent être dus au fait que lors du séchage à la presse, le renfort étant comprimé, l'eau peut difficilement s'évacuer. Par conséquent, le renfort est imbibé d'eau plus longtemps, notamment à basse température, et soumis à une atmosphère où le taux d'humidité est très important, ce qui peut affecter négativement ses propriétés. D'après ces essais, la température de base choisie pour sécher les renforts est de 60°C, laquelle a peu d'effet sur les propriétés des renforts et permet d'accélérer le séchage comparativement à une température plus faible. Pour ce qui est de la siccité (Fig. 4), deux phénomènes sont observés. D'une part, plus la solution de nanocellulose est chargée en fibre, plus le renfort est performant. Il faut tout de même rester dans une certaine gamme de siccité sans quoi la viscosité de la solution devient trop importante et peut affecter l'orientation des fibres du renfort lors du passage sous presse ou encore créer un film de nanocellulose à la surface du renfort, perturbant ainsi la mesure des propriétés mécaniques. D'autre part, la pression exercée pour le cas à 2 plis de renfort semblait évacuer un surplus de solution, augmentant ainsi la capacité de compaction par imbrication des couches et menant à une épaisseur finale plus faible que deux fois celle du monocouche. Par le fait même, la résistance en traction du renfort à deux plis s'est montrée plus élevée que celle du monocouche et plus influencée par la siccité de la solution (Fig. 4). Finalement, la Fig. 5 montre que la résistance augmente avec la pression de compaction, ce qui était prévisible puisque le taux de fibres dans le renfort augmente avec la pression de compaction. Nous verrons plus loin qu'un deuxième phénomène entre en jeu, soit l'interaction entre les nanofibres de cellulose et les fibres UD de lin.

3.2 Effet du type de nanofibres sur les propriétés du renfort

Le Tab. 3 montre les propriétés obtenues en imprégnant une seule couche de renfort de lin avec les trois solutions de nanocellulose présentées au Tab. 1. On observe des propriétés beaucoup plus élevées des films de nanofibres seules comparativement à celles d'une couche de lin seul ayant subi le même traitement de formage que les films. Après imprégnation d'une seule couche de lin UD par chaque type de solution de nanocellulose, on obtient des renforts rigides unidirectionnels dont les propriétés atteignent 27,9 MPa pour la contrainte et 2,51 GPa pour le module d'Young avec un seul pli, comparativement à 15,7 MPa et 1,7 GPa respectivement pour le lin seul. Soit une augmentation des performances de 78% et 48% pour la résistance et le module d'élasticité pour une densité surfacique à toute fin pratique égale. Cette amélioration se retrouve également dans les stratifiés à plusieurs plis comme nous le verrons à la prochaine section. Dans l'ensemble et en tenant compte

	NANO 1	NANO 2	NANO 3	LIN SEUL
Bois utilisé	Erable	Erable	Erable	Lin
Siccité [%]	2,3	3,39	2,25	NA
Gamme de viscosité apparente [Pa·s] pour $\gamma \in [0,0 ; 2,79] \text{ s}^{-1}$	[770,0 ; 13,0]	[2000,0 ; 35,5]	[7000,0 ; 25,8]	NA
Masse volumique [g/cm³] (sec)	2,5	2,5	2,5	1,54
Contrainte max en traction [MPa]	77,2	85,6	52,2	15,7
Module d'Young [GPa]	6,0	7,0	4,3	1,7
Contrainte max composite 1 pli [MPa]	24,1 ± 4,7	27,9 ± 5,1	16,2 ± 4,4	NA
Module d'Young composite 1 pli [GPa]	2,53 ± 0,5	2,51 ± 0,2	1,96 ± 0,2	NA

Tab. 3. Caractéristiques des matériaux de base et d'un pli UD de lin imprégné de 3 préparations de nanocellulose.

des gammes de viscosité apparente des trois solutions de nanocellulose, la solution NANO 2 s'est avérée la plus efficace. En effet, elle a permis d'obtenir le renfort UD-nanocellulose aux propriétés les plus élevées tout en maintenant une viscosité relativement faible (suffisamment pour permettre l'imprégnation) malgré une siccité de 3,39% (la plus élevée des trois solutions). La solution NANO 2 fut donc retenue pour obtenir les stratifiés discutés à la prochaine section.

3.3 Effet d'une stratification des renforts UD lin-nanofibres sur les propriétés en traction

La Fig. 6 montre l'effet du nombre de plis de lin seul et de lin-nanofibres (solution NANO 2) sur la résistance en traction et le module d'élasticité des renforts ayant tous subi les mêmes traitements de compaction et de séchage avant les essais (voir Tab. 2). Le module d'élasticité (en GPa) est montré au-dessus des barres sur la figure. On observe une forte augmentation de la résistance du stratifié lorsqu'il y a présence de nanofibres dans les renforts, notamment pour les stratifiés de 2 plis et plus. De même, la figure suggère une augmentation de la résistance avec le nombre de plis du stratifié, avec ou sans nanofibres dans les renforts. Ce résultat est cependant biaisé puisqu'il ne tient pas compte de l'effet de l'épaisseur sur le pourcentage volumique de fibres (V_f) dans le stratifié (l'augmentation d'épaisseur n'étant pas proportionnelle au nombre de plis). À ce titre, la Fig. 7 montre les mêmes résultats normalisés par V_f selon la règle des mélanges,

$$\sigma_1 = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \quad (\text{Eq. 1})$$

$$E_1 = E_f V_f + E_m V_m \quad (\text{Eq. 2})$$

en négligeant l'effet de la matrice ($\sigma_m = 0$ et $E_m = 0$) puisque celle-ci est absente. On obtient ainsi la résistance (σ_1/V_f) et le module d'élasticité (E_1/V_f) apparents des fibres (à ne pas confondre avec les module et résistance réels des fibres) lorsqu'il y a présence ou non d'une phase de nanocellulose à l'intérieur des renforts. Le résultat est similaire à celui de la Fig. 6, excepté l'absence d'augmentation de la résistance avec le nombre de plis du stratifié. On observe une résistance apparente (σ_f) fortement augmentée avec la présence des nanofibres, notamment lorsqu'il y a interaction entre les plis du stratifié pour les stratifiés de 2 à 6 plis.

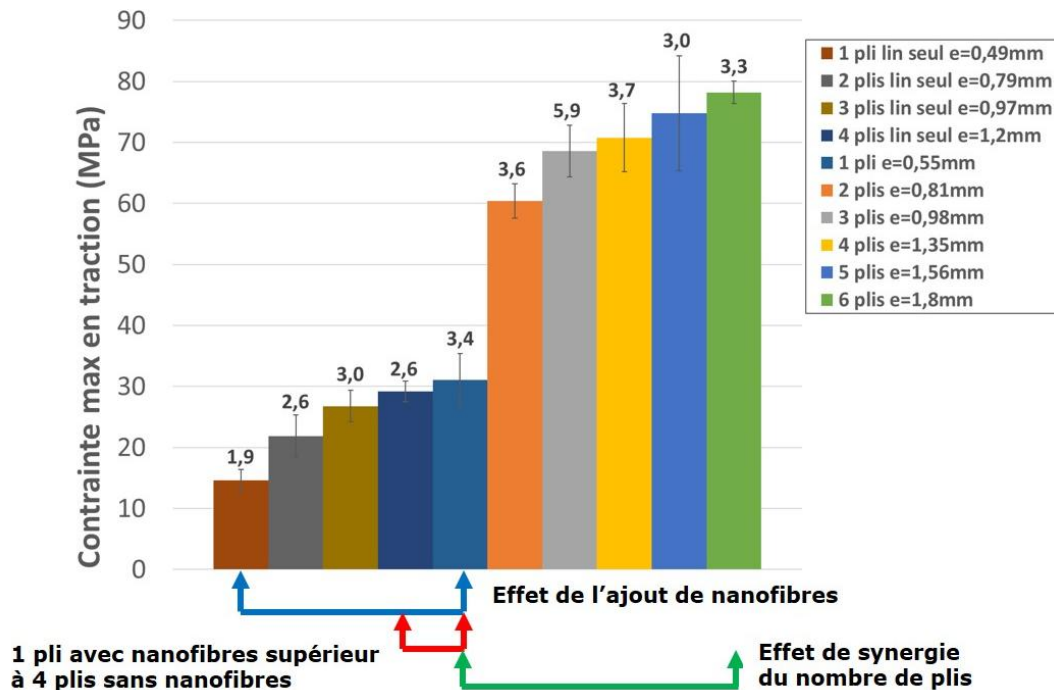


Fig. 6. Contrainte maximale en traction en fonction du nombre de plis de lin constituant la préforme, imprégnés ou non. Le module d'Young de chaque renfort est donné en étiquette.

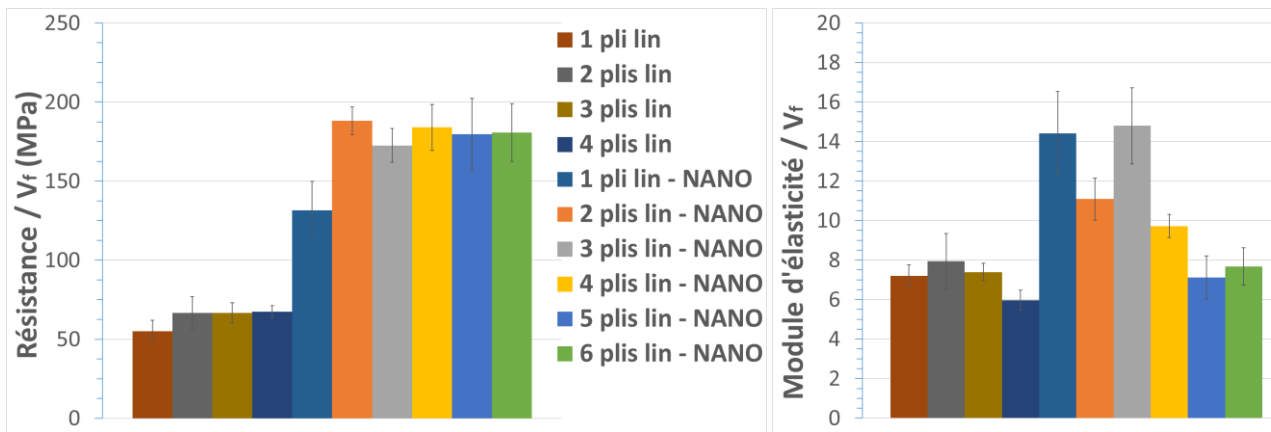


Fig. 7. Contrainte maximale en traction en fonction du nombre de plis de lin constituant la préforme, imprégnés ou non. Le module d'Young de chaque renfort est donné en étiquette.

Celle-ci passe d'environ 65 MPa pour les fibres seules à 185 MPa pour les fibres imprégnées de nanocellulose à raison d'environ 3% seulement du V_f global. Dans l'ensemble, la Fig. 7 montre une résistance apparente relativement constante avec le nombre de plis du stratifié, sauf pour l'essai monocouche où la résistance est plus faible. Cet effet d'interaction entre les couches, soulevé dans l'analyse de la Fig. 4, suggère non-seulement qu'il y a imbrication des fils et fibres d'une couche à l'autre, mais que dans ces conditions, l'effet des nanofibres est d'augmenter fortement le nombre de points de contact fibre-fibre et le nombre de liens chimiques (ponts hydrogène) entre les fibres de lin mais aussi et surtout entre celles-ci et les nanofibres de cellulose. Ces liens sont créés lors du séchage des renforts après la compaction de façon similaire à ce qui se produit dans une feuille de papier après formation. Les résultats de la Fig. 7 sont plus mitigés pour ce qui est du module d'élasticité. On observe une forte augmentation pour les stratifiés de 1, 2 et 3 plis, mais le module diminue ensuite pour les stratifiés de 4 à 6 plis sans raison évidente. Des défauts d'alignement des fibres ont pu être introduits pendant le moulage pour les stratifiés à plus grand nombre de couches mais des analyses supplémentaires devront être effectuées. Dans l'ensemble, ces résultats sont encourageants car non-seulement la nanocellulose affecte peu la densité surfacique des renforts, mais la forte augmentation des propriétés à sec obtenue par l'ajout de nanocellulose pourrait être transférée aux composites après moulage d'une pièce par imprégnation de résine (époxy ou autres), hypothèse qui sera vérifiée dans les travaux futurs.

4. Conclusion

Dans cette étude, des renforts UD commerciaux de lin sont imprégnés d'une solution aqueuse contenant environ 3% de nanofibres. Après compaction à l'état humide suivi d'un séchage, des essais de traction sur les renforts secs ont été réalisés. Les résultats montrent que :

- Plus la solution de nanocellulose est chargée en fibre, plus le renfort est performant. Il faut tout de même rester dans une certaine gamme de siccité sans quoi la viscosité de la solution devient trop importante pour l'imprégnation des fibres de lin.
- La pression exercée sur les stratifiés évacue un surplus de solution comparativement au monocouche, augmentant la capacité de compaction par imbrication des couches et menant à une épaisseur finale plus faible et un V_f plus élevé. Par le fait même, la résistance en traction des stratifiés s'est montrée plus élevée que celle du monocouche et plus influencée par la siccité de la solution.
- La résistance augmente avec la pression de compaction, ce qui était prévisible puisque le taux de fibre (V_f) dans le renfort augmente avec la pression de compaction. Cependant, un

deuxième phénomène entre en jeu, soit l'interaction entre les nanofibres de cellulose et les fibres UD de lin par l'augmentation importante du nombre de points de contact fibre-fibre.

- La contrainte de rupture et le module d'élasticité augmentent significativement avec l'ajout des nanofibres, augmentations maximales respectives de 78% et 48% pour une seule couche.
- Pour des stratifiés de 2 à 6 plis, la contrainte de rupture apparente des fibres (contrainte de rupture normalisée par Vf) augmente fortement, avec des valeurs atteignant environ 185 MPa comparativement à 65 MPa pour les mêmes stratifiés de lin UD sans nanofibres.

Dans l'optique d'utiliser ces renforts pour le moulage de pièces composites, ces résultats sont encourageants et devront être évalués par le moulage de pièces par imprégnation de résine.

5. Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et le Mathematics of Information Technology and Complex Systems (MITACS) pour le support financier associé à ces travaux.

6. Références

- [1] Opportunities in Natural Fiber Composites. Available at: <http://www.lucintel.com/lucintelbrief/potentialofnaturalfibercomposites-final.pdf>, Lucintel Brief (March 2011).
- [2] Couture, A., G. Lebrun, and L. Laperrière, *Mechanical properties of polylactic acid (PLA) composites reinforced with unidirectional flax and flax-paper layers*. *Composite Structures*, 2016. **154**: p. 286-295.
- [3] Habibi, M., et al., *Combining short flax fiber mats and unidirectional flax yarns for composite applications: Effect of short flax fibers on biaxial mechanical properties and damage behaviour*. *Composites Part B: Engineering*, 2017. **123**: p. 165-178.
- [4] Loranger, E., et al., *Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor*. *Chemical Engineering Journal*, 2011. **178**: p. 359-365.
- [5] Paquin, M., et al., *The Use of Weisler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013. **20**(1): p. 103-108.
- [6] Loranger, E., A.-O. Piché, and C. Daneault, *Influence of High Shear Dispersion on the Production of Cellulose Nanofibers by Ultrasound-Assisted TEMPO-Oxidation of Kraft Pulp*. *Nanomaterials*, 2012. **2**(3): p. 286.
- [7] Saito, T. and A. Isogai, *TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions*. *Biomacromolecules*, 2004. **5**(5): p. 1983-1989.