



HAL
open science

Nouveau procédé pour la fonctionnalisation de surface des panneaux à base de bois

Arthur Bouchut

► **To cite this version:**

Arthur Bouchut. Nouveau procédé pour la fonctionnalisation de surface des panneaux à base de bois. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEI004 . tel-03098399

HAL Id: tel-03098399

<https://theses.hal.science/tel-03098399v1>

Submitted on 5 Jan 2021

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

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



N°d'ordre NNT : 2019LYSEI004

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
L'Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° 34
Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie des polymères

Soutenue publiquement le 18/01/2019, par :
Arthur BOUCHUT

**Nouveau procédé pour la
fonctionnalisation de surface des
panneaux à base de bois**

Devant le jury composé de :

Save Maud	Directrice de recherche (IPREM – CNRS)	Présidente
Cathala Bernard Lecerf Didier	Directeur de recherche (INRA) Professeur (INSA Rouen)	Rapporteur Rapporteur
Fleury Etienne Bernard Julien Charlot Aurélia	Directeur de recherche (IMP - INSA) Chargé de recherche (IMP - INSA - CNRS) Maître de conférences (IMP - INSA)	Directeur de thèse Co-encadrant Co-encadrante
Lecourt Michael Petit-Conil Michel	Docteur (FCBA) Docteur (CTP - FCBA)	Invité Invité

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 Fax : 04.72.43.16.87 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Luca ZAMBONI Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 zamboni@maths.univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

Résumé

Développement d'une nouvelle méthode de fonctionnalisation qui aura pour but de pérenniser l'emploi des panneaux à base de bois et l'aspect de leur finition, en favorisant la stabilité de la couche supérieure exposée aux diverses conditions d'utilisation. En effet, les systèmes actuels, qui traitent très peu les panneaux en profondeur, sont très sensibles aux variations de température et d'humidité. Les éléments constitutifs des panneaux, hydrophiles, varient dimensionnellement, ce qui entraîne l'apparition de fissures, de ruptures d'adhésion, et donc, d'obsolescence de la protection/finition avec le temps. Ceci est principalement le cas dans les conditions d'utilisation humides, telles que les salles de bains et les cuisines. Les panneaux perdent alors leur résistance mécanique qui justifiait leur emploi et se dégrade également visuellement.

Objectif : Mise au point d'un revêtement pour panneaux de bois en utilisant une approche originale qui consiste à utiliser de façon concomitante deux stratégies de modifications de surfaces : adsorption non-covalente et greffage covalent. Il s'agira de déposer une pré-couche, interagissant de façon non-covalente avec les constituants du panneau de bois, puis de greffer sur cette pré-couche, de manière covalente, un revêtement fonctionnel. Cette pré-couche aura donc le rôle de promoteur d'adhésion puisqu'elle interagira avec le panneau de bois et réagira avec le revêtement. De plus, le recyclage des panneaux de bois sera facilité puisque le revêtement ne sera lié au panneau que par des interactions susceptibles d'être rompues sous certaines conditions (haute température), ce qui réduira l'impact environnemental

Acronymes

AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopie à force atomique).
AGU	Anhydroglucopyranose.
ATRP	Atom-Transfer Radical Polymerization.
CMC	Carboxymethylcellulose.
CNC	Nanocristaux de cellulose.
CTMP	Chemi-ThermoMecanical Pulp (Pâte chimio-thermomécanique).
DLS	Dynamic Light Scattering (Diffusion dynamique de la lumière).
DMA	Analyse mécanique dynamique.
DP	Degré de Polymérisation.
DRX	Diffraction des rayons X.
DS	Degré de Substitution.
EPTMA	Chlorure de 2,3-époxypropyl-triméthylammonium.
FITC	Fluorescein isothiocyanate.
GAE	Allyl éther de glycidyl.

GGM	Glucogalactomannane.
GM	Galactomannane.
GMA	Méthacrylate de glycidyl.
GPE	Propargyl éther de glycidyl.
HMF	HydroxyMethyl Furfural.
ITC	Isothermal Titration Calorimetry.
MDF	Medium Density Fiber.
NFC	Nanofibrilles de cellulose.
NMMO	N-méthylmorpholine-N-oxide.
NMP	Nitroxide-Mediated Polymerization.
PAE	Polyamidoamine Epichlorohydrine.
PAH	Polyallylamine hydrochloride.
PAM-co-DADMAC	Chlorure de poly (acrylamide-co-diallyldiméthylammonium).
PDADMAC	Poly(diallyldiméthylammonium chloride).
PEC	Polyelectrolyte Complexes (Complexes Poly-électrolyte).
PEGDGE	Polyethyleneglycol diglycidylether.
QCM-D	Quartz Crystal Microbalance with Dissipation.

RAFT	Reversible Addition-Fragmentation chain-Transfer polymerization.
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire.
SEC	Size Exclusion Chromatography.
SPAR	Stagnation point adsorption reflectometry (Réflectométrie d'adsorption du point de stagnation).
TEA	Triéthylamine.
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopie électronique à transmission).
TEMED	N, N, N', N'-tétraméthyléthylènediamine.
TMC	N,N,N-triméthyl chitosane.
TMP	ThermoMecanical Pulp (Pâte thermomécanique).
XG	Xyloglucane.
XPS	X-Ray photoelectron spectrometry (Spectrométrie photoélectronique par rayons X).

Table des matières

Résumé

Introduction Générale	5
I Étude bibliographique	11
Introduction	15
1 Généralités - Le bois : un élément complexe	17
1.1 Origines et structures	17
1.2 Composition du bois	20
1.3 Propriétés	26
1.4 Mise en forme du bois	28
2 Modification de substrats ligno-cellulosiques par adsorption	33
2.1 Interactions entre cellulose, hémicellulose et lignine dans le bois	36
2.2 Adsorption de polysaccharides et dérivés sur la cellulose	38
2.3 Adsorption de polysaccharides et dérivés sur des matériaux ligno-cellulosiques	59
2.4 Applications	68
Conclusion	71
II Étude de l'adsorption de polymères sur substrats cellulose-siques	85
Introduction	89
1 Méthodologie	91
1.1 Choix des substrats	91
1.2 Choix des polymères pour l'adsorption	92

2	Adsorption des polysaccharides (ou dérivés)	97
2.1	Adsorption par immersion sur papier Whatman	97
2.2	Adsorption par immersion sur fibres de cellulose	103
2.3	Adsorption par pulvérisation	107
3	Influence de la nature du substrat sur l'adsorption	115
3.1	Adsorption sur fibres de bois	115
3.2	Adsorption sur panneaux de bois	117
	Conclusion	119
III	Synthèse de polysaccharides (ou dérivés) porteurs de fonctions polymérisables par voie radicalaire	125
	Introduction	129
1	Données bibliographiques	131
2	Étude de la stabilité des glycidyles en milieu aqueux basique	139
2.1	Stabilité du GAE et du GPE en milieu aqueux basique	140
2.2	Stabilité du GMA en milieu aqueux basique	143
2.3	Bilan	145
3	Fonctionnalisation allyle	147
3.1	Modification de la carboxyméthylcellulose (CMC)	147
3.2	Modification du xyloglucane (XG)	155
3.3	Conclusions	160
4	Fonctionnalisation alcyne	163
4.1	Modification de la carboxyméthylcellulose	163
4.2	Modification du xyloglucane	168
5	Fonctionnalisation méthacrylate	171
5.1	Modification du xyloglucane	171
5.2	Modification de la carboxyméthylcellulose	173
6	Évaluation de la réactivité des polysaccharides modifiés à travers la formation d'hydrogels	185
6.1	Stratégie envisagée	185
6.2	Préparation d'hydrogels par copolymérisation radicalaire	186
6.3	Hydrogels à base de CMC ou de XG	195

Conclusion	201
IV Étude des propriétés d'adsorption du XG et de la CMC fonctionnalisés sur les différents substrats celluloseux	215
Introduction	219
1 Quantification globale de l'adsorption des polymères modifiés	221
1.1 Polymères fonctionnalisés allyle	221
1.2 Polymères fonctionnalisés alcyne	229
1.3 Polymères fonctionnalisés méthacrylate	232
1.4 Bilan de la fonctionnalisation allyle, alcyne et méthacrylate	233
1.5 Quantification de l'adsorption par QCM-D	234
1.6 Bilan	240
2 Cartographie de l'adsorption	243
2.1 Sur papier Whatman	243
2.2 Sur fibres de bois	248
3 Valorisation pour la formation de revêtements	251
3.1 Présentation des finitions utilisées	251
3.2 Tests de décollement	252
3.3 Analyses Raman après ajout de la finition	257
Conclusion	259
V Protocoles expérimentaux	265
1 Adsorption de polymères (Chapitre II)	269
1.1 Quantification de l'adsorption par immersion	269
1.2 Quantification de l'adsorption par pulvérisation	269
2 Greffage et réactivité des glycidyles (Chapitre III)	271
2.1 Étude de la stabilité des glycidyles en solution	271
2.2 Fonctionnalisation du XG et de la CMC	271
2.3 Préparation d'hydrogels par copolymérisation radicalaire	273
3 Réticulation sur panneaux de bois et test de décollement (chapitre IV)	275
3.1 Réticulation sur panneaux de bois	275
3.2 Test de décollement : Pull off	275

4	Techniques de caractérisation	277
4.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	277
4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	277
4.3	Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	277
4.4	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	278
4.5	Spectroscopie UV/Visible	278
4.6	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	279
4.7	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	279
4.8	Microscopie confocale Raman	280
4.9	Microbalance à cristal de quartz avec dissipation (QCM-D)	280
4.10	Analyse mécanique dynamique (DMA)	282
	Conclusion générale et perspectives	285
	Annexes	291

Introduction Générale

Les panneaux de bois ont été développés à partir du XIXe siècle dans le but d'utiliser les chutes de bois issus du bois massif. Depuis cette époque, l'industrie du panneau de bois a pris son essor en développant des matériaux dont les propriétés mécaniques, la densité, l'aspect ont été adaptés aux diverses utilisations possibles dont les principales sont l'ameublement et la construction.

Aujourd'hui, l'industrie du panneau de bois représente en France une production en volume de l'ordre de 5,5 millions de m³ de panneaux par an, qui la place au second rang des pays européens. On retrouve des panneaux à base de bois massif (contre-plaqué, lamellé-collé) ou à base de résidus de bois (particules ou fibres de bois). Ces résidus de bois sont collés et ensuite revêtus d'une couche de finition dont l'objectif est de protéger le bois et d'apporter des propriétés esthétiques. Cette industrie continue de se développer en améliorant les colles et revêtements employés.

Dans ce cadre, l'institut technologique FCBA (Forêt, Construction, Bois et Ameublement) accompagne les entreprises dans la recherche de nouveaux matériaux à base de bois. Une des thématiques actuelles est d'offrir de nouveaux types de revêtements capables de résister aux variations dimensionnelles du bois causées par les changements d'humidité ambiante que l'on peut retrouver dans les cuisines ou les salles de bains. Les revêtements existants sont rigides et traitent peu le panneau dans leur profondeur, il en résulte l'apparition de fissures ou ruptures d'adhésion lors du gonflement du panneau.

Plus précisément, les finitions utilisées sur les panneaux de bois sont déposées par enduction ou pulvérisation d'une solution de polymères et/ou monomères de type acrylate et/ou méthacrylate. Il s'ensuit une étape de réticulation thermique ou UV. Ces revêtements ne présentent pas d'affinité chimique suffisamment forte avec le substrat et sont très peu élastiques.

Ce travail de thèse, financé par le FCBA, se concentre sur le développement d'un nouveau type de revêtement constitué d'une couche intermédiaire (précouche) qui assurerait un bon ancrage de la finition sur le panneau de bois et qui pourrait absorber les déformations du bois. Pour répondre à cet objectif, nous souhaitons développer une précouche promotrice d'adhésion qui interagira de manière non covalente avec les constituants des panneaux de bois et de manière covalente avec la finition. Les polysaccharides constituent un excellent choix de précouche, car ils ont une affinité naturelle pour le bois et leurs fonctions alcool peuvent être modifiées en milieu aqueux.

Les différentes étapes de ce travail sont présentées sur la Figure .1.

Pour ce faire, le polysaccharide modifié constituant la précouche est déposée dans une première étape sur le substrat afin d'être adsorbé et de diffuser légèrement dans

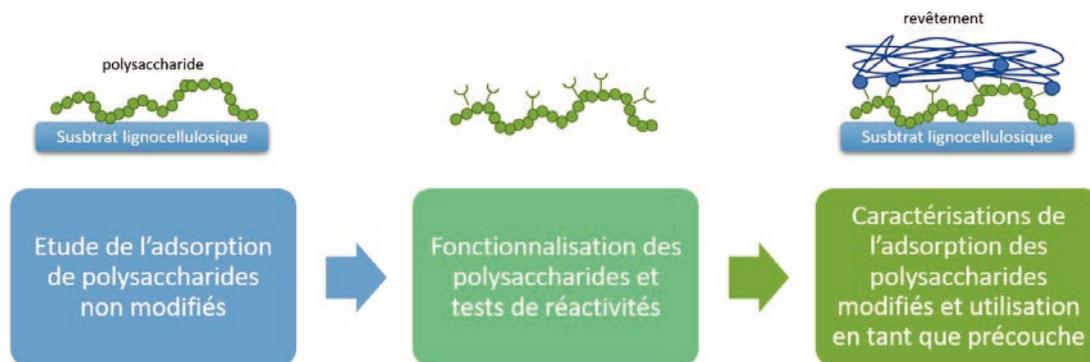


Figure .1 – Méthodologie générale

la profondeur. La seconde étape consiste au dépôt de la couche de finition, puis à sa réticulation avec la précouche. Le résultat final est une précouche adsorbée de manière non covalente sur le panneau de bois et greffée de manière covalente avec la finition.

Afin de choisir au mieux les polysaccharides adaptés à cette étude, nous nous intéresserons dans le premier chapitre bibliographique aux principaux constituants du bois et à leurs interactions. Nous détaillons ensuite les modifications de substrats lignocellulosiques à l'aide de polysaccharides naturels ou modifiés. Les interactions polysaccharide/substrat sont tout d'abord étudiées en commençant par des substrats uniquement à base de cellulose (polymère principal du bois), puis l'étude des interactions est étendue aux substrats à base de fibres de bois.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption des polysaccharides (ou dérivés) sélectionnés sur papier Whatman (substrat modèle 100 % cellulose) en utilisant des procédés de dépôt par immersion ou pulvérisation. L'objectif est de déterminer les paramètres favorisant l'adsorption des polymères testés.

Le troisième chapitre se concentre sur la modification des polysaccharides, sélectionnés dans le chapitre II, à l'aide de dérivés portant des fonctions réactives (allyle, alcynes et méthacrylate). Ces groupements réactifs seront déterminés sur la base d'une courte étude bibliographique se focalisant sur des produits solubles en milieux aqueux et réactifs par voie radicalaire. Cette étape de modification est réalisée dans des conditions douces (solvant principalement aqueux) et à faible température. Le greffage est par la suite caractérisé par les techniques FTIR, Raman et RMN. Enfin, la réactivité des différents polysaccharides modifiés est vérifiée par réticulation de ces produits en milieu aqueux.

Dans le chapitre IV, nous caractérisons l'influence de la modification des polysaccharides sur l'affinité pour la cellulose ou les fibres de bois. Les quantités adsorbées sur les substrats sont déterminées par titration et une étude complémentaire est effectuée par

microbalance à cristal de quartz. De plus, une cartographie du dépôt est réalisée par microscopie Raman confocale. Enfin, une étude préliminaire de l'utilisation de ces polysaccharides modifiés en tant que précouche est présentée dans une seconde partie avec l'utilisation d'une couche de finition générée à partir d'une formulation uréthane/acrylate.

Chapitre I

Étude bibliographique

Introduction	15
1 Généralités - Le bois : un élément complexe	17
1.1 Origines et structures	17
1.2 Composition du bois	20
1.2.1 Cellulose	21
1.2.2 Hémicellulose	23
1.2.3 Lignine	24
1.3 Propriétés	26
1.3.1 Propriétés mécaniques	26
1.3.2 Hygroscopie du bois	27
1.4 Mise en forme du bois	28
1.4.1 Matériaux à partir de bois massif	29
1.4.2 Matériaux à partir de sous-produits du bois	30
2 Modification de substrats ligno-cellulosiques par adsorption	33
2.1 Interactions entre cellulose, hémicellulose et lignine dans le bois	36
2.2 Adsorption de polysaccharides et dérivés sur la cellulose	38
2.2.1 Influence de la nature du substrat	41
2.2.2 Influence de la nature du polysaccharide déposé	42
2.2.3 Influence de la longueur de chaîne sur l'adsorption	45
2.2.4 Influence de la concentration	46
2.2.5 Influence des autres paramètres	49
2.2.6 Adsorption de polysaccharides modifiés chimiquement	50
2.3 Adsorption de polysaccharides et dérivés sur des matériaux ligno-cellulosiques	59
2.3.1 Adsorption sur pâte Kraft	61
2.3.2 Adsorption sur pâte (thermo-)mécanique	66
2.4 Applications	68
Conclusion	71



Introduction

Comme précisé dans l'introduction générale, l'objectif de ce travail de thèse est de modifier des panneaux de bois par adsorption de polysaccharides réactifs. Il est donc nécessaire de bien connaître le substrat utilisé (panneau de bois), sa composition et de définir les polymères les plus à même d'interagir avec ce substrat. Le bois est un matériau extrêmement hiérarchisé, que ce soit au niveau de sa structure physique ou de sa composition chimique. En effet, la structure et la composition du bois conditionnent les propriétés mécaniques ou chimiques du matériau. D'un point de vue moléculaire, les liaisons covalente et non covalente assurent la cohésion entre les différents éléments du bois (cellulose, lignine et hémicelluloses).

Ce chapitre introduira, dans un premier temps, des généralités sur la composition du bois et son organisation : la nature du bois (type d'arbre, environnement) dépend de sa structure physique ainsi que de sa composition chimique. Ces éléments vont déterminer les propriétés du bois (résistance mécanique, hygroscopie...). Afin d'utiliser les résidus de l'industrie du bois et de dépasser les propriétés naturelles du bois, des matériaux manufacturés peuvent être réalisés, directement à partir du bois massif (lamellé-collé, contreplaqué), de fibres ou de particules de bois obtenues par des procédés chimiques et/ou mécaniques.

Dans un second temps, nous rappellerons les interactions moléculaires (liaisons hydrogène, ioniques, de Van der Waals...) qui interviennent entre les différents éléments du bois. Nous décrirons de quelle manière les polysaccharides interagissent avec le bois en fonction de divers paramètres (masse molaire, concentration, nature du substrat ou du polysaccharide, etc). Comme la cellulose est le composant majoritaire du bois, elle constituera un excellent substrat modèle pour étudier les interactions avec les polysaccharides (formant la précouche). Cette étude portera ensuite sur les substrats ligno-cellulosiques (fibres de bois).

1. Généralités - Le bois : un élément complexe

1.1 Origines et structures

Le bois est un matériau naturel complexe (Figure I.1). Il a une structure organisée à l'échelle macroscopique (écorce, aubier : bois vivant, duramen : bois de cœur), ainsi qu'à l'échelle microscopique (empilement cellulaire, hiérarchisation de ces cellules). Sa composition chimique inclut des polymères hydrophiles (hémicelluloses et cellulose) et hydrophobes réticulés (lignines). L'organisation et la composition chimique varient selon la nature du bois (espèce, âge, type de bois...) et définissent ses propriétés.

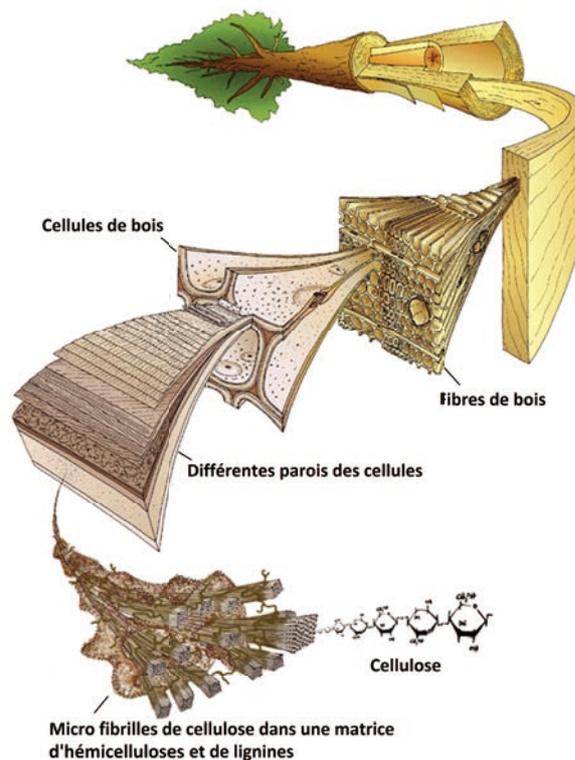
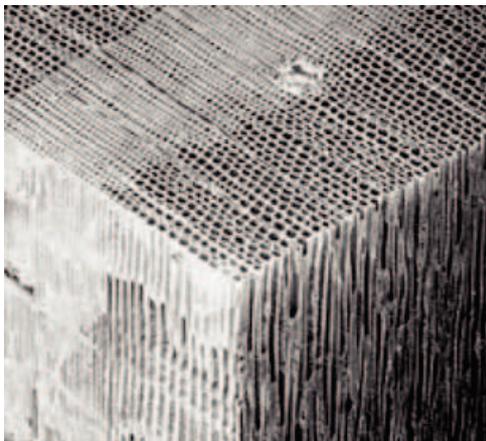


Figure I.1 – Représentation schématique d'un bois de conifère, d'après ©Mark Harrington, University of Canterbury (1996)

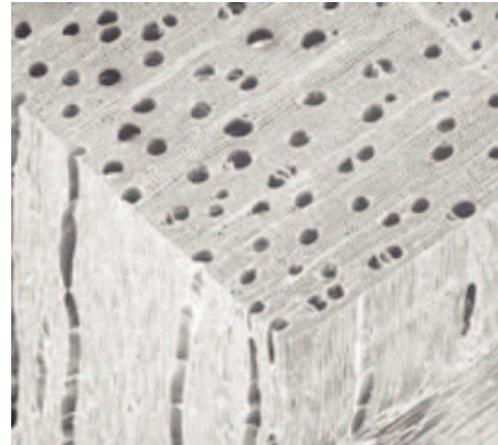
Cette structure se divise en fibres de bois, elles-mêmes constituées d'un empilement de cellules de quelques dizaines de micromètres de diamètre, protégées par des parois séparées par une couche intercellulaire d'une épaisseur de l'ordre de 1-3 micromètres. Chaque couche possède également une structure (micro-/nano-fibrilles) et une composition qui lui est propre.

La structure du bois dépend de sa nature (type de bois), de l'âge et des conditions environnementales dans lesquelles l'arbre a poussé. Les arbres font partie des plantes à graines, que l'on peut diviser en deux familles¹ :

- **Les gymnospermes** sont des végétaux à graines dont l'ovule (la graine) est nu. Les arbres de cette famille regroupent principalement les conifères ou résineux tels que le pin, l'épicéa ou le cèdre. Le bois de ces arbres, aussi appelé "bois tendre", possède une structure relativement simple, constituée de longues cellules (plus de 10 fois leur diamètre) arrangées verticalement qui assurent les fonctions de support mécanique ainsi que de transport de la sève (Figure I.2a).



(a)



(b)

Figure I.2 – Observation microscopique (x50) a) d'un bois de type gymnosperme, b) d'un bois de type angiosperme

- **Les angiospermes** sont des végétaux à graines dont l'ovule (la graine) est protégé par un ovaire (le fruit). Les arbres de cette famille rassemblent les feuillus comme le hêtre, le bouleau ou encore le chêne. La structure de ces bois, appelés aussi "bois durs", est plus complexe que celle des gymnospermes. En effet, le support mécanique est assuré par des fibres plus épaisses, tandis que le transport de la sève se fait par des vaisseaux présents au sein de la structure, comme le montre la Figure I.2b.

Ces empilements de cellules sont hiérarchisés. En effet, chaque cellule est séparée d'une autre par une couche intercellulaire. La cellule présente une architecture composite subdivisée en deux parois (primaire et secondaire), comme indiqué sur la Figure I.3. Ces parois délimitent un espace central appelé lumen. Dans les parois, les microfibrilles de cellulose, les hémicelluloses (hétéro-polymères constitués de plusieurs unités sucre différentes) et la lignine (réseau polymère phénolique) sont intimement liées pour former la cellule².

- **Couche intercellulaire** : Elle est constituée d'une forte proportion de lignine dont la fonction est de lier les cellules entre elles (épaisseur 0,2-1.0 μm).

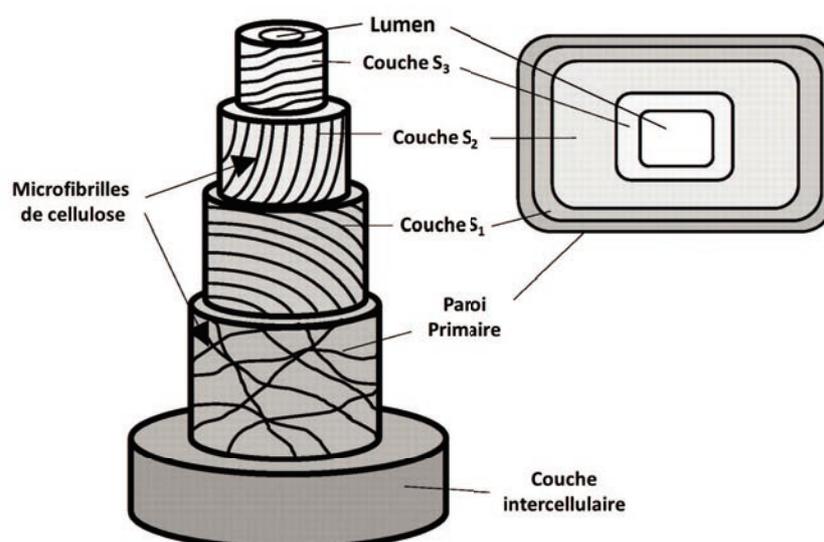


Figure I.3 – Représentation schématique d'une cellule de bois

- **Paroi primaire** : Elle possède également une importante quantité de lignine ainsi qu'un enchevêtrement irrégulier de microfibrilles de cellulose pour une épaisseur de 0,1 à 0,2 μm .
- **Paroi secondaire (couches S₁, S₂ et S₃)** : Cette paroi est composée de microfibrilles de cellulose disposées parallèlement les unes aux autres de manière hélicoïdale. Les couches qui la constituent diffèrent par l'orientation de ces microfibrilles. Dans la couche S₁, ces microfibrilles sont quasiment perpendiculaires à la longueur de la cellule (épaisseur 0,2-0,3 μm) et S₃ (0,1 μm). La couche S₂ est la couche majoritaire (1-5 μm , 60 à 90 % du volume de la paroi secondaire), l'angle des microfibrilles par rapport à la longueur de la cellule est généralement faible (5 à 15°). Cet angle joue un rôle capital dans la rigidité de la paroi et la couche S₂ assure cette tenue mécanique³.

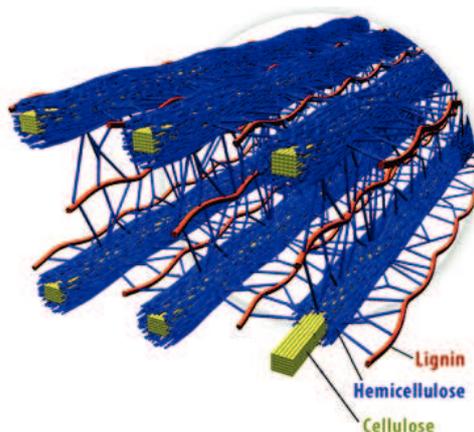


Figure I.4 – Arrangement de la cellulose, d'hémicelluloses et de lignines dans la paroi primaire du bois⁴

Les microfibrilles de cellulose du bois sont assez longues (plusieurs microns) et fines (2,5-3 nm)⁵. Elles sont incluses dans une structure tridimensionnelle composée de lignines et d'hémicelluloses. Comme le montre la Figure I.4, la cellulose forme un bloc semi-cristallin (microfibrille de cellulose) qui est entouré d'hémicelluloses⁶. Ces dernières interagissent avec les lignines par liaisons hydrogène ou covalentes^{7,8}. Les lignines forment une matrice autour des hémicelluloses et des microfibrilles de cellulose.

1.2 Composition du bois

Comme sa structure, la composition chimique du bois varie en fonction de la paroi considérée (intercellulaire, primaire ou secondaire) et de la nature du bois.

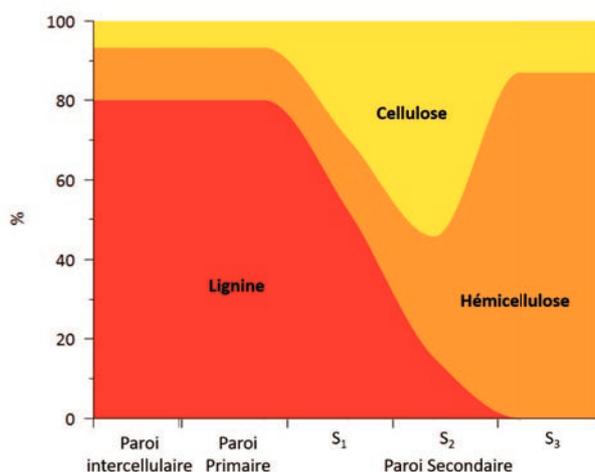


Figure I.5 – Composition chimique des cellules d'un pin sylvestre, d'après les données de Rowell⁹

La Figure I.5 décrit les proportions de lignine, d'hémicellulose et de cellulose dans les cellules sèches d'un pin sylvestre. Les lignines sont essentiellement contenues dans la paroi intercellulaire et primaire. Cette proportion diminue dans la paroi secondaire jusqu'à devenir non significative dans la dernière couche (S₃). La cellulose et les hémicelluloses se concentrent, quant à elles, dans la paroi secondaire.

Il est à noter que les proportions exactes de lignine, d'hémicellulose et de cellulose dépendent du type de bois utilisé, de son âge et aussi de l'endroit où l'échantillon a été prélevé (distance par rapport au centre de l'arbre, bois de printemps/d'automne...). En sus de ces trois composantes, le bois contient de faibles proportions (< 15%) de pectines, de composés inorganiques (Na, K, Mg, Mn, etc) et d'extractibles (acides gras, terpènes...)⁹.

1.2.1 Cellulose

La cellulose est la composante principale des végétaux (et donc du bois) que l'on retrouve en moyenne à 50 % en masse. C'est un polymère linéaire constitué d'unités anhydroglucopyranose AGU reliées par des liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$ (Figure I.6). Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose peut aller jusqu'à 20 000¹⁰.

Dans la nature, la cellulose possède une structure supramoléculaire hautement organisée avec de nombreuses liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires (Figure I.7). Ces interactions donnent lieu à la formation des domaines cristallins, qui représentent 50 à 70 % de la cellulose du bois et ont tendance à s'organiser en long cristaux (20-30 nm de longueur pour 2-4 nm de largeur)¹¹.

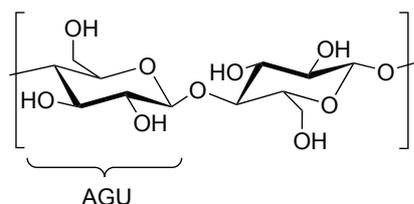


Figure I.6 – Structure de la cellulose

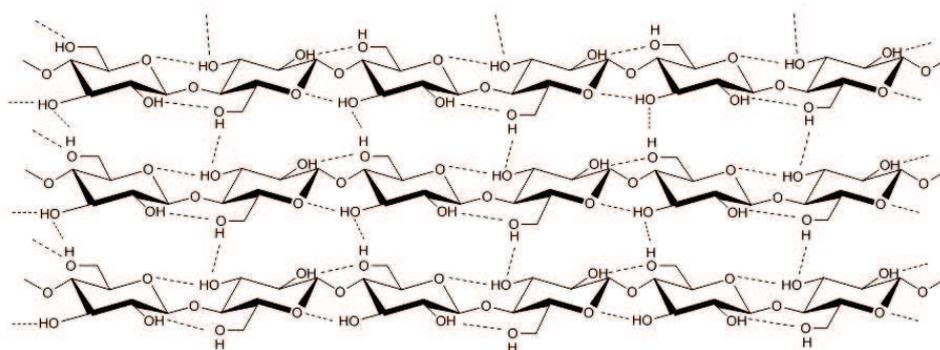


Figure I.7 – Schéma des interactions inter- et intramoléculaires dans une microfibrille de cellulose, d'après Xi et al.¹²

Nanocristaux de cellulose

La cellulose s'organise en microfibrilles et nanofibrilles de cellulose (NFC) qui comportent des zones cristallines et amorphes. Ces zones cristallines confèrent aux substrats cellulosiques une résistance mécanique élevée et les rendent particulièrement difficiles à solubiliser dans les solvants organiques classiques.

Il est néanmoins possible d'hydrolyser les zones amorphes de la cellulose pour obtenir des nanocristaux (Figure I.8). Ces nanocristaux conservent leur structure cristalline initiale et l'orientation des chaînes de cellulose forme un arrangement parallèle. Cet état induit la création de nombreuses liaisons hydrogène internes permettant de stabiliser sa structure. Dans la cellulose naturelle, ils ont une forme de bâtonnet. Cette particularité

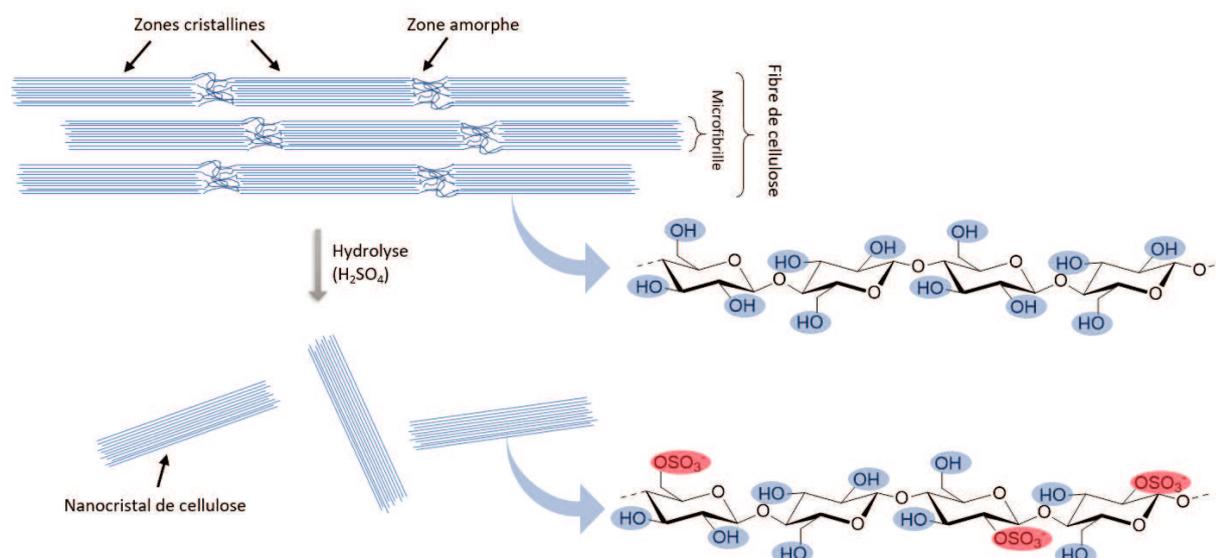


Figure I.8 – Préparation de nanocristaux de cellulose en forme de bâtonnets, d’après Mohan et al.¹³

couplée à leurs propriétés mécaniques en fait de bons candidats en tant que nanocharge dans les composites¹⁴⁻¹⁶.

Variétés polymorphiques de la cellulose

La cellulose possède six allotropes (Figure I.9) identifiables par Diffraction des rayons X (DRX). La forme native de la cellulose (type I) est un allotrope métastable (arrangement parallèle des chaînes de poly anhydroglucose) organisé en feuillets. Les différentes chaînes interagissent par des liaisons hydrogène à l’intérieur de chaque feuillet et ce sont des interactions de Van der Waals qui sont dominantes entre ces feuillets. La cellulose de type I est subdivisée en I α et I β qui diffèrent par leur structure cristalline : triclinique et monoclinique respectivement^{17,18} (voir annexe A).

La cellulose de type II est plus stable que celle de type I grâce à un arrangement antiparallèle des chaînes de polymères, créant plus de liaisons hydrogène. La cellulose de type II peut être obtenue par deux voies : soit par mercerisation²⁰ (gonflement de la cellulose dans une solution de soude), soit par dissolution/régénération qui consiste à dissoudre la cellulose de type I dans un solvant et à la régénérer à l’aide d’un non solvant, tel que l’eau.

D’autres types de cellulose (III et IV) peuvent être obtenus par emploi de glycérol ou d’ammoniaque à température élevée¹⁹. La cellulose de type III est différenciable par la présence de liaisons hydrogène entre les feuillets de cellulose. La forme III_I est un arrangement des chaînes en parallèle et la forme III_{II} en antiparallèle.

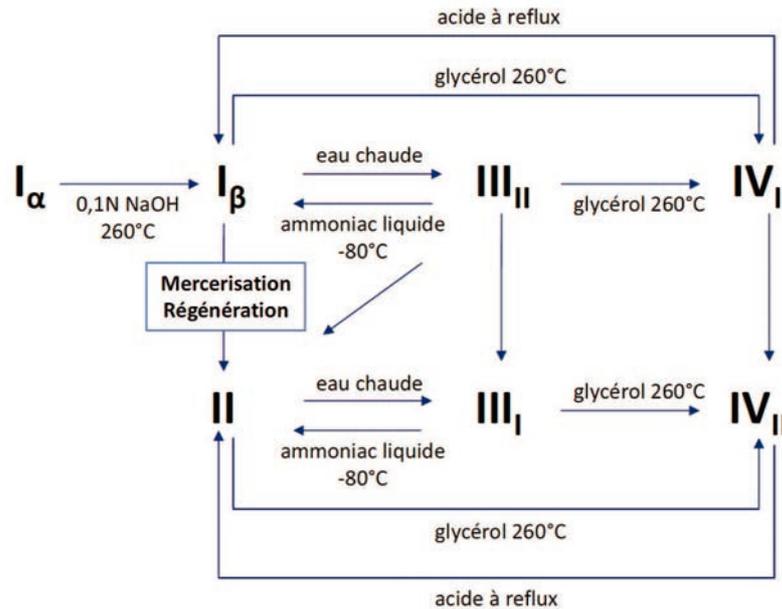


Figure I.9 – Variétés polymorphiques de la cellulose, d'après Kroon-Batenburg et al.¹⁹

La cellulose IV est quant à elle plus difficile à obtenir et est aujourd'hui considérée comme une forme désordonnée de cellulose I ou II plutôt qu'une réelle variété polymorphique de la cellulose²¹.

1.2.2 Hémicellulose

Les hémicelluloses sont des polyoses présentant des ramifications et un DP (DP \approx 100-200) plus faible que celui de la cellulose⁹. Contrairement à la cellulose qui n'est constituée que d'unités glucose assemblées linéairement, les hémicelluloses (Figure I.10) sont essentiellement constituées d'hexoses (glucose, galactose et mannose) et de pentoses (arabinose et xylose) et, dans une moindre mesure, d'acides uroniques. Elles se trouvent dans la paroi cellulaire des végétaux et dans le cas du bois, servent de liens entre la cellulose et les lignines.

Les hémicelluloses les plus couramment rencontrées dans le bois sont les (arabino)xylanes, les (arabino)galactanes et les (gluco)galactomannanes⁹.

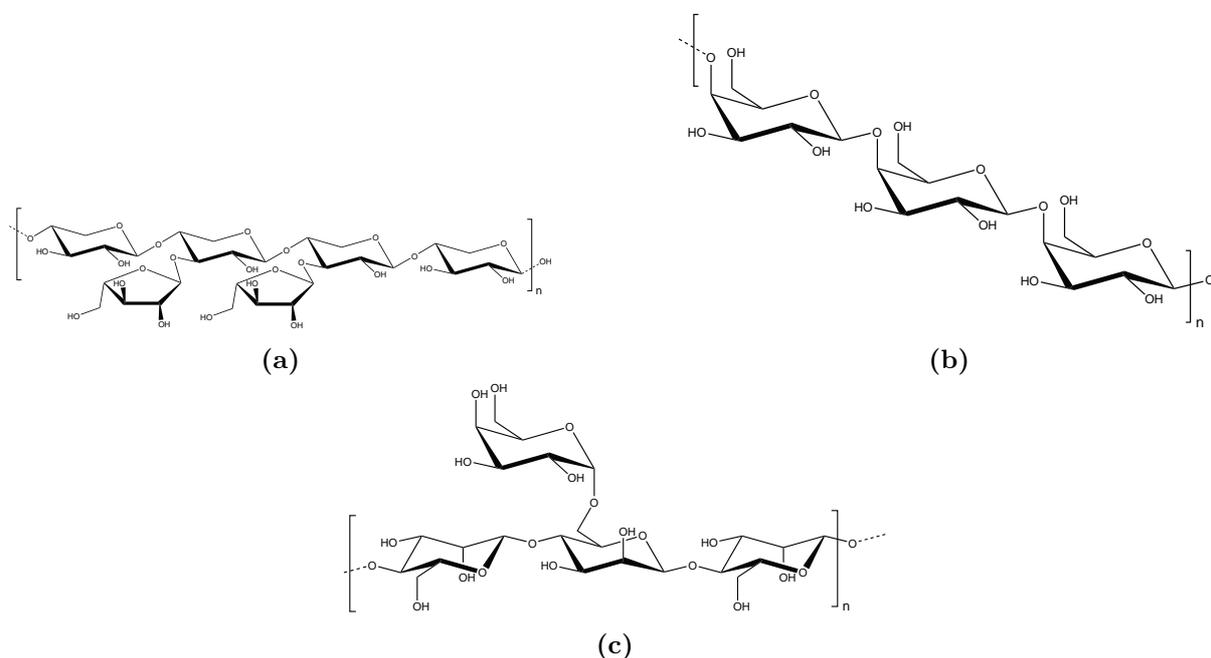


Figure I.10 – Exemples de différentes hémicelluloses : a) Arabinoxylane, b) Galactane, c) Galactomannane

1.2.3 Lignine

Les lignines sont des polymères organiques organisés dans une structure tridimensionnelle. Comme indiqué précédemment (Figure I.5), les lignines se concentrent majoritairement dans les parois primaire et secondaire des cellules du bois. Cela leur confère en grande partie leurs propriétés mécaniques.

Les lignines sont bio-synthétisées à partir de 3 précurseurs aromatiques : alcool p-coumarylique, alcool coniférylique et alcool sinapylique (Figure I.11)²².

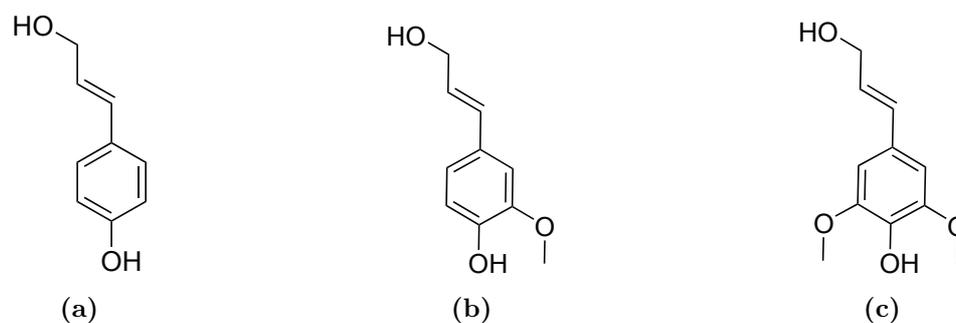


Figure I.11 – Précurseurs de la lignine : a) Alcool p-coumarylique b) Alcool coniférylique c) Alcool sinapylique

Ces unités sont liées entre elles par des liaisons covalentes et forment un réseau tridimensionnel dont la structure est complexe et dépendante de la nature et des conditions de croissance du bois (Figure I.12).

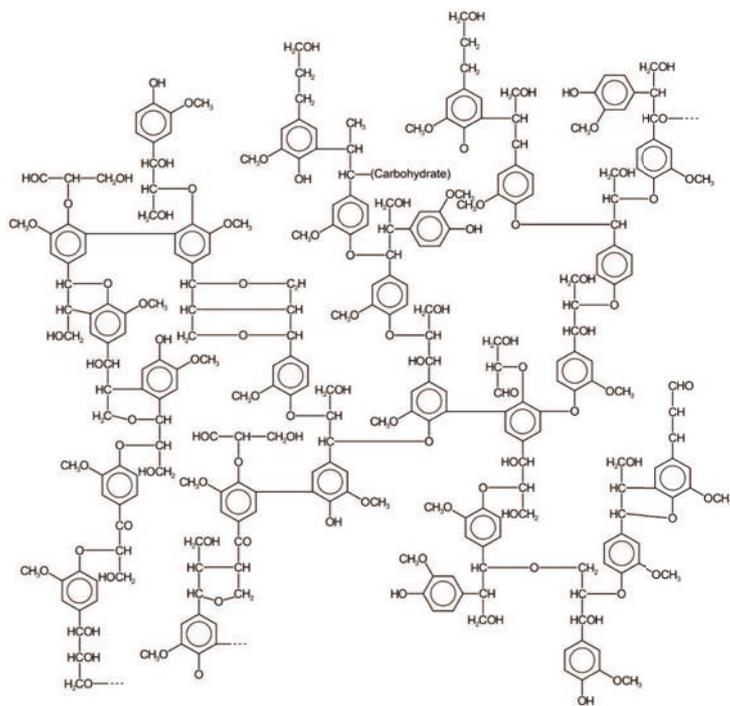


Figure I.12 – Structure possible d'une lignine, d'après Sakagami et al.²³

De plus, le réseau formé par la lignine est complètement amorphe²⁴.

1.3 Propriétés

1.3.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du bois résultent de l'assemblage des cellules du bois en différentes couches (paroi intercellulaire, primaire ou secondaire). Les caractéristiques (épaisseur, composition chimique) de ces cellules peuvent varier suivant leur âge et leurs conditions environnementales. Par exemple, les branches qui subissent des contraintes mécaniques dues à la gravité possèdent des cellules qui diffèrent de celles du tronc. Ce type de bois est appelé bois de réaction et possède une composition chimique différente du bois dit "normal" : si les cellules sont comprimées, le taux de lignines est plus important, si elles sont en tension, le taux de cellulose est plus élevé.

Comme expliqué précédemment, les microfibrilles de cellulose possèdent une certaine orientation dans les cellules du bois. Elles participent à la rigidité axiale de la cellule. Cave³ a modélisé cette rigidité de la paroi cellulaire en fonction de l'angle des microfibrilles en accord avec les données obtenues expérimentalement (Figure I.13).

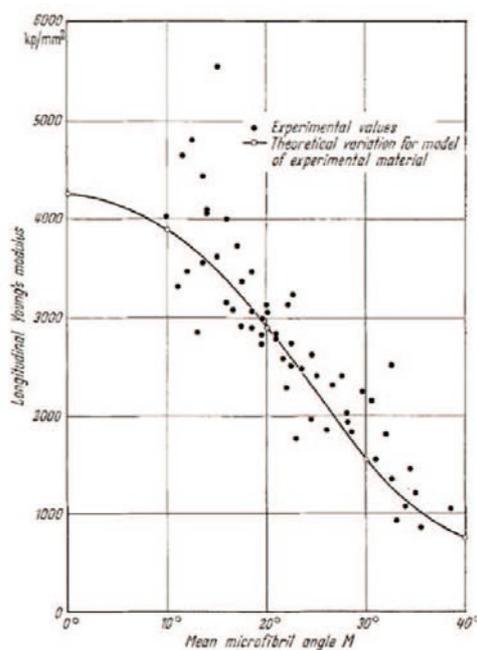


Figure I.13 – Relation entre le module d'Young longitudinal^a et l'angle moyen des microfibrilles de cellulose (bois de pin), d'après Cave³

L'augmentation de l'angle des micro-fibrilles de 10° à 40° (par rapport à l'axe de révolution de la cellule) induit une diminution de la contrainte à la rupture d'environ 40 GPa à moins de 10 GPa. Dans les couches S₁ et S₃, cet angle est supérieur à 60°. Dans la couche S₂, l'angle varie en fonction de la position de la cellule dans l'arbre : les cellules proches du cœur de l'arbre (moelle) possèdent des micro-fibrilles ayant un angle

de 40-60° dans la couche S_2 , tandis que cet angle tombe à 5-15° dans les derniers anneaux de croissance du bois (aubier). La couche S_2 de la paroi secondaire est donc considérée comme assurant la majorité de la rigidité axiale de la cellule quand ses micro-fibrilles sont arrangées selon un angle faible ($< 15^\circ$). Dans l'autre cas, la rigidité est assurée par la matrice formée par les hémicelluloses et les lignines⁵.

Dans les situations où le bois est soumis à des contraintes mécaniques, l'organisation des cellules change et ces parties du bois sont nommées "bois de réaction".

- Pour les gymnospermes, ce type de bois est appelé "bois de compression". Il se forme sur les parties comprimées de l'arbre (branches ou tronc). La couche S_2 de la paroi secondaire des cellules s'épaissit et sa teneur en lignine augmente conférant au bois de meilleures propriétés mécaniques²⁵.
- Pour les angiospermes, le nom donné est "bois de tension". Il est créé sur le dessus de la branche qui est donc en tension. Contrairement aux gymnospermes, les cellules n'épaississent pas leur paroi secondaire. À la place, la cellule forme une nouvelle paroi, après la paroi secondaire, constituée majoritairement de cellulose : la couche "G", comme l'illustre la Figure I.14.

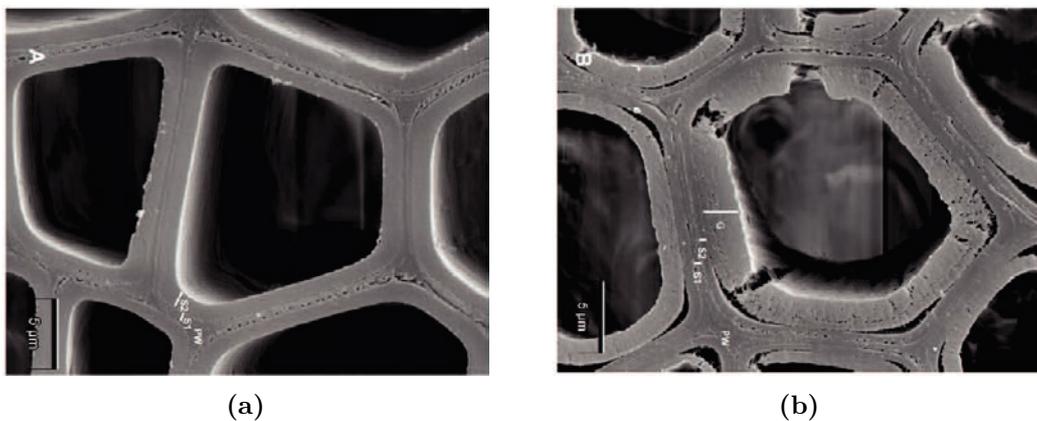


Figure I.14 – Observation en microscopie électronique à balayage des cellules d'une angiosperme a) dans un bois normal b) dans un "bois de tension", d'après Pilate et al.²⁶

1.3.2 Hygroscopie du bois

Par nature, le bois est un matériau fortement hydrophile et hygroscopique. L'eau se retrouve sous deux principales formes dans le bois : l'eau "libre" contenue dans les cavités libres des cellules, et l'eau "liée" se trouvant au sein même de la paroi cellulaire²⁷. Lors du séchage du bois, l'eau "libre" s'évapore en premier sans déformation du bois. Ensuite,

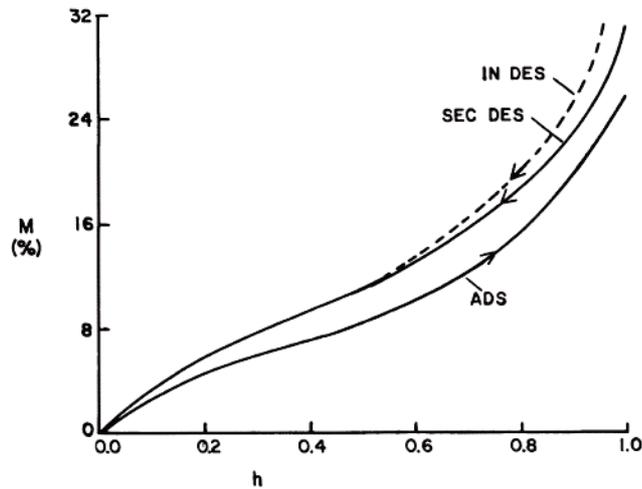


Figure I.15 – Isothermes de désorption initiale (IN DES), adsorption initiale (ADS) et désorption secondaire (SEC DES) d'un bois Douglas, d'après Spalt²⁸

l'eau “liée” s'évapore des parois cellulaires causant un retrait qui déforme le bois.

Le bois étant un matériau vivant, il est possible de l'hydrater à nouveau en l'exposant à une certaine humidité. Spalt²⁸ décrit le cycle de retrait/gonflement isotherme (32°C) d'un bois Douglas en faisant varier l'humidité relative de l'air (h) de 0 à 1 et en mesurant l'humidité du bois (M). La Figure I.15 montre une hystérèse entre la courbe de la désorption initiale (IN DES) et celle de l'adsorption (ADS). De plus, la seconde désorption ne correspond pas à la première indiquant qu'il est impossible, dans ces conditions, de revenir à l'humidité initialement contenue dans le bois. La répétition du processus d'adsorption et de désorption permet d'obtenir des courbes qui suivent approximativement les isothermes d'adsorption initiale (ADS) et de désorption secondaire (SEC DES).

La teneur en eau dans le bois varie en fonction de l'humidité ambiante, entraînant un fort retrait/gonflement. Ces phénomènes sont extrêmement anisotropes et ont lieu principalement dans le sens radial du bois.

Ce type de phénomène est également présent à l'échelle des fibres de bois et les industriels cherchent à limiter ces gonflements afin de préserver les finitions (peinture, vernis...) déposées sur les matériaux à base de bois qui sont soumis à de fortes variations d'humidité.

1.4 Mise en forme du bois

Le bois est utilisé dans divers domaines, tels que la construction et l'ameublement. Toutefois, il doit être mis en forme pour assurer les fonctions requises par les industriels.

a. L'unité kilogramme-poids (kp) peut être converti en N par la relation $1 \text{ kp} \approx 9.81 \text{ N}$. La contrainte peut donc s'exprimer en Pascal avec la conversion $1000 \text{ kp/mm}^2 \approx 9,8 \text{ GPa}$

Afin de répondre à leurs attentes, le bois peut être utilisé directement après sciage (particulièrement dans la construction). Cependant, les propriétés des matériaux obtenus (taille, forme, résistance mécanique...) dépendent directement de celles de l'arbre dont il est issu. C'est pourquoi l'idée d'effectuer des assemblages de bois a donné naissance à de nouveaux types de matériaux (lamellé-collé, contre-plaqué) qui présentent des propriétés constantes et parfois supérieures au bois massif.

Par ailleurs, la découpe et la mise en forme de ces matériaux donnent lieu à de nombreux déchets. Ces sous-produits de l'industrie du bois (sciures et particules de bois) ont été transformés dès la fin du XIX^e siècle pour obtenir des panneaux de bois²⁹. Les procédés se sont ensuite améliorés durant le XX^e siècle pour donner les panneaux de fibres que l'on connaît aujourd'hui.

1.4.1 Matériaux à partir de bois massif

Le bois massif est largement employé dans la construction, mais aussi dans l'ameublement. Il présente de nombreux avantages : bonnes propriétés mécaniques, esthétique, variété, résistance au feu, etc. Néanmoins, la taille et la forme des planches sont limitées par l'arbre duquel elles sont issues.

Les assemblages de bois massif permettent de dépasser ces limitations et d'apporter de nouvelles propriétés aux matériaux :

- **Lamellé-collé** : Il est issu de l'assemblage et du collage (principalement colle urée-formol) de plusieurs lamelles de bois (Figure I.16a). Son principal avantage par rapport au bois brut est de pouvoir créer des pièces de grandes dimensions ou avec des courbures que ne peut atteindre naturellement le bois (notamment pour les charpentes). De plus, il est possible de sélectionner les morceaux sans défaut ou de varier les essences de bois afin de créer des matériaux mécaniquement plus résistants que le bois massif³⁰.
- **Contre-plaqué** : Ce panneau est formé à partir de fines couches de bois massif collées les unes aux autres avec une alternance de 90° (Figure I.16b). Le matériau est bien plus homogène que du bois massif car il est possible de sélectionner des couches sans défaut majeur et de répartir les légers défauts au sein du panneau. De plus, l'alternance des couches à 90° améliore la stabilité dimensionnelle du panneau, car cela réduit l'anisotropie du matériau final³¹.



Figure I.16 – Types de panneaux de bois : a) lamellé-collé, b) contre-plaqué

1.4.2 Matériaux à partir de sous-produits du bois

Les sous-produits du bois sont utilisés pour former des panneaux de bois et également par l'industrie papetière. Pour ce faire, il est d'abord nécessaire de séparer les fibres de bois, ce qui peut être réalisé par quatre procédés différents³² :

- **Mécanique** : Les copeaux de bois sont défibrés dans des meules ou raffineurs afin d'obtenir des fibres de bois plus ou moins longues avec peu de dégradation du bois. Les rendements sont de l'ordre de 90 %.
- **Thermomécanique** : Il est semblable au procédé mécanique, mais les copeaux sont préalablement étuvés ce qui augmente la proportion de fibres longues.
- **Chimico-thermomécanique** : Les copeaux sont mis en présence de soude ou de bisulfite avant un traitement thermomécanique. Ceci permet une dépense d'énergie plus faible, car le traitement chimique ramollit les fibres de bois, mais altère légèrement la composition chimique du bois (moins de lignines et d'extractibles).
- **Chimique** : Le traitement alcalin (procédé Kraft) est majoritairement utilisé et consiste à mettre les copeaux dans un réacteur avec une "liqueur blanche" (principalement de la soude) à chaud. Ce procédé permet la séparation de la lignine (> 90 %) des hémicelluloses et de la cellulose, car la couche intercellulaire ainsi que la paroi primaire (riches en lignines) sont dissoutes, ce qui donne un rendement de matière plus faible (de l'ordre de 50 %).

Les procédés mécaniques et thermomécaniques ne modifient pas la composition chimique du bois. Ces deux procédés sont majoritairement employés pour former des panneaux de bois. Le procédé chimico-thermomécanique donne des fibres avec une teneur en lignine et en extractibles légèrement plus faibles que les procédés précédents. Seul le procédé Kraft permet l'obtention d'une cellulose séparée de la majorité de la lignine et des hémicelluloses ($\approx 95\%$ cellulose).

Les pâtes obtenues peuvent ensuite subir d'autres traitements. Les plus importants sont d'une part le raffinage où les fibres sont mises entre des lames de métal rapprochées et subissent cisaillements et compressions, ce qui permet d'obtenir des pâtes avec de meilleures propriétés mécaniques (contrainte à la rupture). D'un point de vue physique, les fibres sont plus courtes et possèdent une surface spécifique plus élevée.

D'autre part, le procédé de blanchiment est surtout utilisé comme post-traitement chimique (Kraft) dans l'industrie papetière pour obtenir un papier le plus blanc possible. La couleur brune des fibres de bois est principalement due aux chromophores de la lignine (mésomérie étendue). Dans le cas de la pâte Kraft, l'étape de blanchiment consiste simplement à retirer les lignines résiduelles ($\approx 5\%$). La pâte en elle-même n'est que partiellement affectée chimiquement par ce procédé. Dans le cas des autres pâtes, la quantité de lignines est toujours élevée. L'étape de blanchiment est réalisée à l'aide d'oxydant fort (par exemple, peroxyde d'hydrogène ou hydrosulfite). La structure et la composition chimique de la lignine sont donc impactées. En outre, la cellulose, ainsi que les hémicelluloses présentes peuvent aussi être partiellement dégradées (oxydation des alcools générant des polymères chargés négativement).

On distingue différents types de panneaux de bois³⁰ :

- **Panneaux à particules** : Ces panneaux peuvent être faits à base de particules millimétriques de bois (Figure I.17a), ou à base de lamelles de bois orientées ou non (Figure I.17b), qui sont ensuite mélangées à une colle (urée-formol $\approx 10\%$) et pressées à chaud. Ces panneaux possèdent une densité moyenne ($650\text{-}750\text{ kg/m}^3$) du fait de l'utilisation de particules d'assez grandes tailles comparées aux fibres de bois.
- **Panneaux de fibres** : Les fibres de bois sont issues des procédés (thermo-)mécaniques. Les fibres sont ensuite triées suivant leur taille (quelques centaines de microns de largeur) pour réaliser des panneaux (Figure I.17c) de différentes densités. Les panneaux à densité moyenne (MDF, medium density fiberboard) sont les plus communs ($\rho = 500\text{-}800\text{ kg/m}^3$) en raison de leur large utilisation dans l'ameublement. Il existe également des panneaux à densité faible ($\rho = 100\text{-}300\text{ kg/m}^3$) et haute ($\rho = 800\text{-}900\text{ kg/m}^3$: high density fiberboard HDF). Ces panneaux ont l'avantage d'être extrêmement homogènes et d'avoir une résistance mécanique élevée comparativement à leur densité pour un coût limité par rapport au bois massif⁹.

La variété de panneaux à particules ou de fibres (poids, aspect, propriétés mécaniques, coûts) leur confère un large panel d'utilisations dans le domaine de l'ameublement. Il faut toutefois noter que ces panneaux sont d'autant plus sensibles à l'humidité que leur densité est élevée. En effet, la densité est inversement proportionnelle à la taille des pores

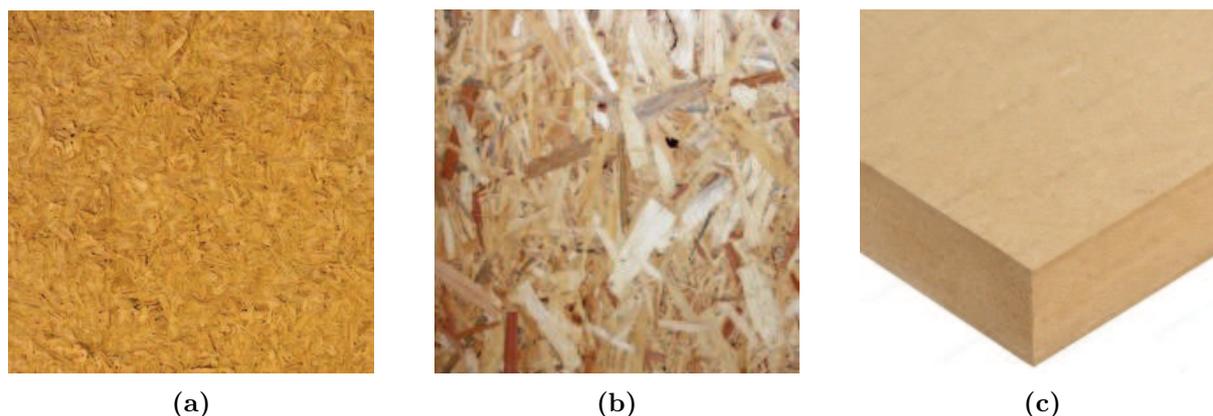


Figure I.17 – Types de panneaux de bois : a) panneaux à particules “simples”, b) panneaux à lamelles, c) panneaux de fibres

des cellules du bois. L’adsorption d’eau entrainera donc un gonflement des fibres d’autant plus fort que la densité du panneau est élevée, ce qui entraîne des problèmes de stabilité dimensionnelle du panneau²⁹.

C’est pourquoi la protection de la surface des panneaux de bois est un sujet de recherche et développement qui a été étudié afin de limiter au maximum l’adsorption d’eau de ces panneaux dues à l’humidité de leur milieu d’utilisation. Les stratégies développées actuellement consistent majoritairement à revêtir le panneau d’une couche hydrophobe rigide. Ce type de protection présente toutefois des limitations, car le moindre défaut dans cette protection (usure prématurée, angle du panneau plus difficile à protéger) entraîne le gonflement du panneau et, par la suite, le décollement ou le craquellement de la protection.

Afin de créer une protection plus durable, il peut être envisagé de développer une protection possédant une affinité particulière avec le bois et capable d’absorber ses déformations. Cela nécessite cependant la compréhension des interactions entre le bois et cette couche de protection.

2. Modification de substrats ligno-cellulosiques par adsorption

La cellulose est largement employée dans l'industrie papetière, la filière textile ou encore le domaine médical. Dans un contexte historique où l'utilisation de matériaux plus respectueux de l'environnement est souhaitée (COP21³³), la cellulose occupe une place centrale de par son coût de fabrication et son abondance. Néanmoins, ce matériau est peu polyvalent face à la myriade de polymères synthétiques disponibles et la diversité de leurs propriétés chimiques et physiques. C'est pourquoi la modification des substrats cellulosiques est une voie évidente pour apporter cette diversité de propriétés tout en gardant un matériau biosourcé.

Les substrats ligno-cellulosiques (fibres, nanocristaux de cellulose ou fibres de bois) peuvent être modifiés par greffage covalent (petites molécules^{34,35} ou polymères³⁶), par ancrage mécanique ou encore par adsorption physique :

- Le greffage covalent a été largement étudié depuis la fin du XIX^e siècle³⁷.

De nombreuses études ont été menées sur le greffage covalent de polymères afin de modifier les propriétés de la cellulose^{36,38}. Néanmoins, ces modifications sont limitées par le substrat en lui-même : la cellulose étant très peu soluble dans les solvants organiques classiques, le greffage est généralement réalisé en milieu hétérogène.

Les différentes voies possibles sont : le “grafting from” ou le “grafting to”, comme décrit dans la Figure I.18. Le “grafting to” correspond au greffage d'une chaîne de polymère sur un groupement réactif de la chaîne de cellulose, tandis que le “grafting from” correspond à la croissance de chaînes polymère à partir de la cellulose. Cette méthode est la plus largement utilisée, car elle mène généralement à une densité de greffage supérieure du fait d'un encombrement stérique moindre.

Les chaînes greffées peuvent être obtenues par polymérisation radicalaire, ionique ou par ouverture de cycle. La polymérisation radicalaire classique génère cependant beaucoup de chaînes non greffées et permet difficilement la maîtrise de la longueur des chaînes introduites. La polymérisation contrôlée offre de nouvelles voies de modification des substrats cellulosiques :

- Polymérisation avec des radicaux nitroxide (NMP). Daly et al.⁴⁰ ont par exemple modifié la cellulose ou ses dérivés (comme l'hydroxypropyl cellulose) à l'aide du carbonate de N-hydroxypyridine-2-thione. La réaction à 130 °C du produit obtenu avec du styrène et du

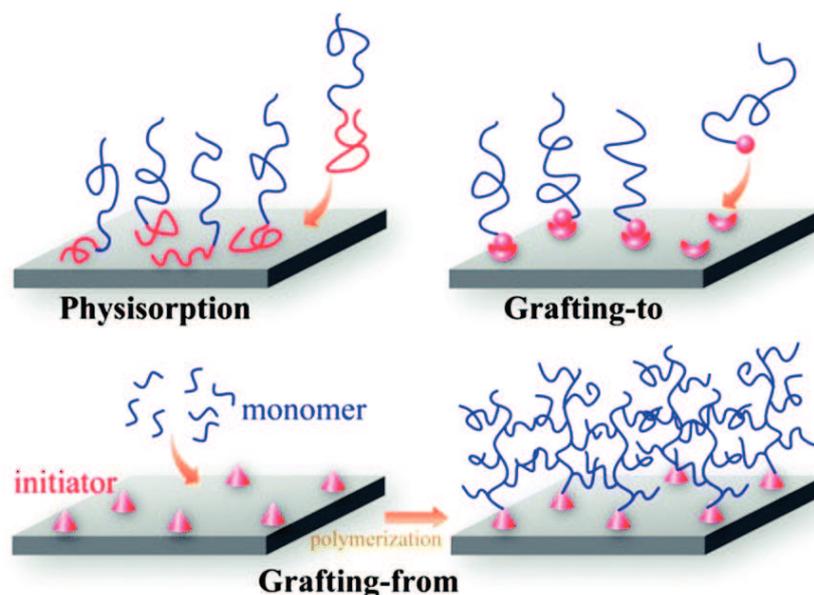


Figure I.18 – Les différents types de greffage de polymères sur la cellulose³⁹

(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl (TEMPO) conduit à l'obtention d'un polystyrène greffé sur la cellulose.

- Polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation RAFT. Perrier et al.⁴¹ ont réalisé la polymérisation du styrène, de l'acrylate de méthyle ou du méthacrylate de méthyle à partir de cellulose fonctionnalisée par des agents RAFT (de type dithioester) présentée sur la Figure I.19.

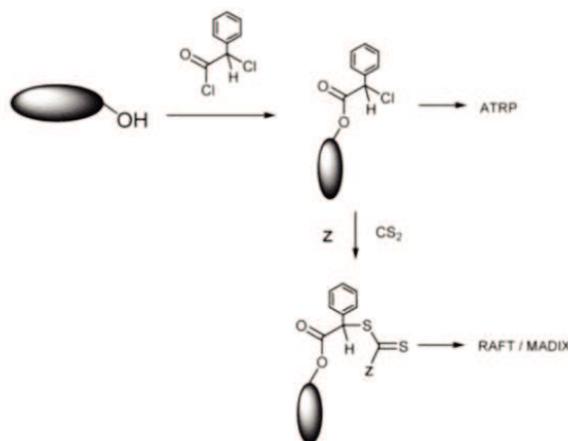


Figure I.19 – Modification des groupements hydroxyles de cellulose à l'aide d'agents RAFT (type dithioester)⁴¹

Le même groupe⁴² a également modifié directement du papier Whatman (cellulose) afin d'y greffer du polystyrène conférant au papier Whatman un fort caractère hydrophobe.

- Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes ou polymérisation ATRP. Carlmark and Malmström⁴³ ont tout d'abord modifié du papier Whatman avec du bromure de 2-bromoisobutyryl. Les auteurs ont ensuite fait croître des chaînes greffées de poly(méthacrylate

de méthyle) par ATRP. Des degrés de polymérisation (DP) d'environ 300 ont été obtenus, rendant le papier Whatman hydrophobe (angle de contact avec l'eau de 136° à DP 300). La polymérisation peut être suivie par analyse FTIR des bandes C=O caractéristiques du greffage de méthacrylate (Figure I.20)

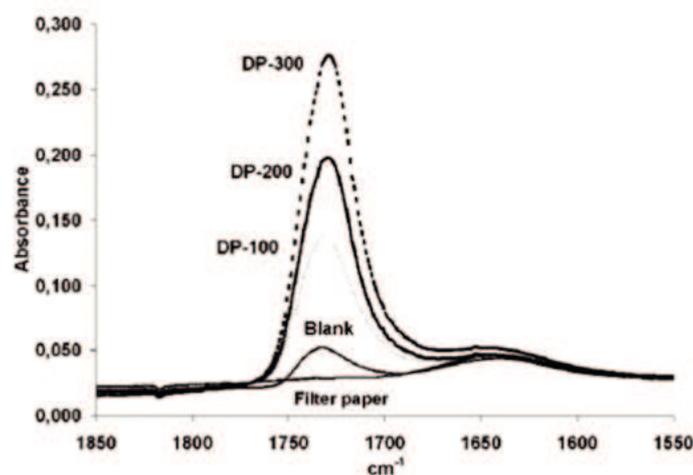


Figure I.20 – Spectre FTIR du papier Whatman greffé acrylate de méthyle par ATRP suivant son degré de polymérisation (DP)⁴³

Toutes ces voies de polymérisation (contrôlées ou non) offrent de nombreux avantages, notamment la diversité des modifications réalisables. Toutefois, suivant les conditions réactionnelles utilisées, la cellulose peut être dégradée et/ou altérée structurellement³⁶ (dissolution partielle de la cellulose, déshydratation...).

- L'ancrage mécanique est la technique la plus simple à mettre en œuvre pour modifier un substrat, car elle ne nécessite pas spécialement de bonnes interactions chimiques entre substrat et adsorbat. Les paramètres principaux régissant l'adsorption mécanique sont la rugosité et la porosité du substrat. Cette méthode est utilisée dans l'industrie du bois notamment pour la conception de panneaux à fibres bois (type MDF)^{44,45}. Ces matériaux sont très poreux et permettent donc un bon ancrage mécanique des polymères qui sont déposés soit à l'aide de rouleaux, soit par pulvérisation. Les molécules les plus utilisées sont des monomères acrylate, qui polymérisent⁴⁶ sous UV. Ainsi un mélange, constitué de monomères et/ou oligomères acrylate, est facilement pulvérisé sur la surface du bois avant d'être polymérisé sous UV.

Les principaux désavantages de cette méthode sont que le revêtement ne possède qu'une très faible affinité pour le bois et qu'il ne diffuse que faiblement dans les pores du bois, ce qui induit des problèmes d'adhésion et limite sa durabilité.

- L'adsorption physique de polymères est une alternative intéressante au greffage covalent suivant les propriétés finales que le matériau doit posséder. La qualité de cette adsorption dépend de la force d'interaction entre le substrat et le matériau déposé ainsi que de la technique de dépôt.

En tant que substrat d'adsorption pour polymère, la cellulose peut être trouvée dans la nature (chez les végétaux), où les hémicelluloses des parois cellulaires sont liées aux microfibrilles de cellulose, ou utilisée par l'homme, dans l'industrie papetière par exemple, où des amidons cationisés sont adsorbés sur la cellulose⁴⁷. L'intérêt se trouve dans l'amélioration des propriétés physico-chimiques du substrat sans avoir à le modifier irréversiblement. Il n'y a donc pas de dégradation ni de changement de la structure cristalline. Par ailleurs, cela ouvre la possibilité de récupérer une partie du substrat initial par désorption et donc de le recycler.

Malgré tout, l'adsorption de polymères sur un substrat n'est pas un procédé aisé. La nature des interactions mises en jeu lors de ce processus joue un rôle prépondérant dans l'efficacité de l'adsorption.

2.1 Interactions entre cellulose, hémicellulose et lignine dans le bois

La cellulose, les hémicelluloses et les lignines sont les principaux composés du bois. Leurs proportions et leurs dispositions au sein des cellules du bois lui confèrent ses propriétés physico-chimiques⁹. La difficulté de séparation de ces composés témoigne de la force des interactions qui les lient⁴⁸.

Comme montré précédemment (Figure I.4, page 19), les microfibrilles de cellulose sont revêtues d'une couche d'hémicelluloses. Les interactions mises en jeu sont majoritairement des liaisons hydrogène.

Åkerholm and Salmén⁴⁹ ont montré que les différentes hémicelluloses, constituant la paroi cellulaire, n'interagissent pas de la même manière avec la cellulose. Les auteurs ont utilisé des fibres de bois (épicéa) délignifiées (lignines $\leq 3\%$) pour observer par spectroscopie infrarouge dynamique uniquement les interactions entre cellulose et hémicelluloses (ici xylane et glucomannane). Une traction mécanique dans le sens de ces fibres entraîne une forte réponse des bandes associées aux glucomannanes (différences entre l'état initial et final causées par un changement de conformation ou d'état vibrationnel), ce qui n'est pas le cas des xylanes. Cela suggère une forte association entre la cellulose et les glucomannanes. Les auteurs ont donc montré des différences d'organisation au sein des

fibres de bois : les xylanes semblent moins liés à la cellulose que les glucomannanes. Les auteurs ne définissent pas la nature des interactions mises en jeu. Néanmoins des modélisations indiquent que les liaisons hydrogène sont la composante principale des interactions cellulose-hémicellulose⁵⁰.

L'étude de Dammström et al.⁵¹ a également porté sur les interactions entre xylanes et cellulose. La différence vient du fait qu'ils utilisent des fibres de bois provenant d'un peuplier (angiosperme), contrairement à l'étude précédente portant sur des fibres d'épicéa (gymnosperme). Leur étude suggère, en accord avec Joseleau and Ruel⁵², qu'il existe deux types de xylanes : les xylanes avec un faible taux de ramification qui ont une forte affinité pour la cellulose et les xylanes linéaires dont l'affinité pour les lignines est accrue (Figure I.21). Les xylanes décrits dans l'étude d'Åkerholm and Salmén⁴⁹ pourraient donc être fortement ramifiés, ce qui expliquerait leur plus faible affinité pour la cellulose.

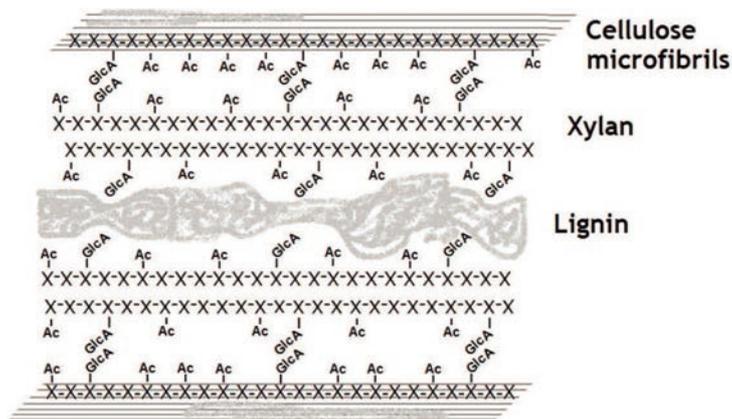


Figure I.21 – Représentation schématique des arrangements entre cellulose, xylane et lignine, d'après Dammström et al.⁵¹

Les liaisons entre lignines et hémicelluloses dans les fibres de bois ont fait l'objet de nombreuses études^{7,8,53}. Elles sont majoritairement de nature covalente et se forment durant la croissance des cellules. On peut les diviser en trois principaux types de liaisons : benzyle éther, benzyle ester et phényle glycoside⁵⁴ (Figure I.22).

Cependant, la lignine comprend également de nombreux groupements hydroxyle établissant des liaisons hydrogène intra-moléculaires et aussi inter-moléculaires avec les hémicelluloses, mais les travaux sur ces interactions sont peu nombreux.

Il apparaît donc que l'étude de l'affinité des hémicelluloses pour la cellulose ou les lignines est complexe et que la comparaison de ces affinités dépend de nombreux paramètres (nature et origine de la cellulose et des hémicelluloses...).

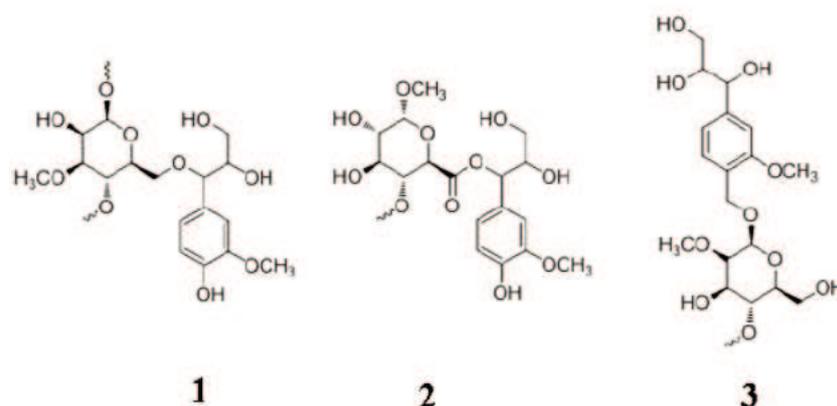


Figure I.22 – Principaux types de liaisons covalentes hémicellulose-lignine : 1) benzyle éther, 2) benzyle ester, 3) phényle glycoside

2.2 Adsorption de polysaccharides et dérivés sur la cellulose

Par nature, les nombreux groupements hydroxyle de la cellulose lui permettent de former des interactions hydrogène internes, mais également avec d'autres composés. Certains polymères naturels, tels que les hémicelluloses, ou synthétiques, tels que les polyamides, sont donc de bons candidats pour former ces liaisons avec la cellulose. Cependant, la capacité de la cellulose à former des liaisons hydrogène avec d'autres composés dépend de multiples paramètres (nature du substrat et du polymère, masse molaire, température, pH, méthode d'adsorption...).

La majorité des polymères étudiés sont des polysaccharides, dont la plupart sont des hémicelluloses, car elles sont connues pour interagir naturellement avec la cellulose dans les cellules de bois. Une des hémicelluloses les plus étudiées est le xyloglucane.

De nombreuses études ont récemment été menées afin de déterminer les paramètres influençant l'adsorption de polysaccharides sur substrats cellulosiques. Une liste non exhaustive de ces études est résumée dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 – Adsorption de polysaccharides sur substrats cellulosiques

Références	Polysaccharide	M_w (kDa)	Substrat	Techniques utilisées
Bosmans et al. ⁵⁵	Xylane	10-45	Cellulose (NFC)	Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D)
Köhnke et al. ⁵⁶	Xylane	20	Cellulose (pur/régénéré)	Chromatographie
Winter et al. ⁵⁷	Xylane, Xyloglucane	6-23	Cellulose	Chromatographie
Bensselfelt et al. ⁵⁸	Xyloglucane	90-2000	Cellulose (CNC, régénérée, amorphe)	QCM-D, réflectométrie
Dammak et al. ⁵⁹	Xyloglucane	200	Cellulose (CNC)	Colorimétrie
Stiernstedt et al. ⁶⁰	Xyloglucane	-	Cellulose	Atomic Force Microscopy (Microscopie à force atomique) (AFM)
Villares et al. ⁶¹	Xyloglucane	100- 1000	Cellulose (CNC)	QCM-D
Hayashi et al. ⁶²	Xyloglucane	0,5-4	Cellulose	Modélisation
Zhang et al. ⁶³	Xyloglucane	2	Cellulose	Modélisation
Zhao et al. ⁶⁴	Xyloglucane	3	Cellulose	Modélisation
de Lima and Buckeridge ⁶⁵	Xyloglucane	-	Cellulose (fibres, laine)	Colorimétrie
Hanus and Mazeau ⁶⁶	Xyloglucane	1-20	Cellulose	Modélisation
Lima et al. ⁶⁷	Xyloglucane	25-1200	Cellulose	Colorimétrie
Vincken et al. ⁶⁸	Xyloglucane	1-10	Cellulose (Avicel, coton)	Size Exclusion Chromatogra- phy (SEC)
Chambat et al. ⁶⁹	Xyloglucane	-	Cellulose (bois, coton, bactérie)	Colorimétrie

Lopez et al. ⁷⁰	Xyloglucane	1-700	Cellulose (NFC, CNC)	Calorimétrie
Eronen et al. ⁷¹	Xyloglucane, Xylane, CMC, Guar, Chitosane	-	Cellulose (NFC)	QCM-D, SPR, AFM

Le xyloglucane est un polymère que l'on trouve principalement dans la paroi cellulaire des plantes⁷². Il est constitué généralement d'une chaîne de glucose en $\beta(1 \rightarrow 4)$ sur laquelle sont greffés des motifs xylose liés en $\alpha(1 \rightarrow 6)$ et plus rarement des motifs galactose ou fucose liés en $\beta(1 \rightarrow 2)$ sur les unités xylose (Figure II.1).

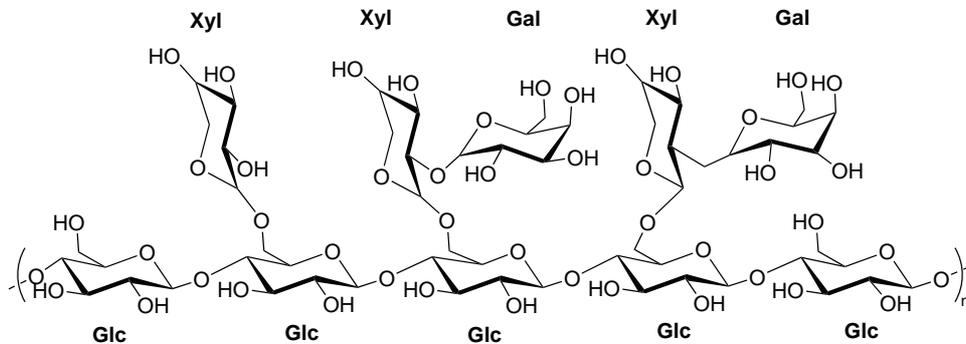


Figure I.23 – Représentation du xyloglucane avec des motifs galactose (Glc : Glucose, Xyl : Xylose, Gal : Galactose)

La littérature rapporte diverses techniques pour évaluer les interactions polysaccharide-cellulose : calorimétrie⁷⁰, infrarouge 2D⁷³, dosages⁵³, RMN⁷⁴, QCM-D⁵⁹, etc.

La microbalance à cristal de quartz avec mesure de dissipation d'énergie (QCM-D) est une des techniques les plus décrites dans la littérature pour quantifier l'adsorption sur des substrats cellulose. Cette technique mesure la modification de la fréquence provoquée par une surcharge en masse, ainsi que la dissipation (perte d'énergie au cours du temps) de cette fréquence due à l'élasticité du matériau. Le substrat cellulosique (NFC, CNC, cellulose régénérée) est déposé sur une surface d'or. Ce système repose sur un quartz qui oscille à une fréquence donnée (f_0) sous l'action d'un courant électrique. Lorsqu'un polymère s'adsorbe sur le substrat, la fréquence (f) est modifiée. La variation de fréquence ($\Delta f = f_0 - f$) est proportionnelle à la variation de masse par unité de surface (Δm). Le lien entre ces deux variables est donné par l'équation (2) de Sauerbrey⁷⁵ :

$$\Delta m = -\frac{C \times \Delta f}{n} \quad (1)$$

où n correspond à l'harmonique utilisée et C est une constante caractéristique de l'appareil utilisé.

La dissipation (D) rend compte, quant à elle, de la viscoélasticité de la couche adsorbée et apporte donc des informations sur la rigidité ou la souplesse de cette couche. Elle est calculée à partir de l'équation (2) suivante :

$$D = -\frac{E_{diss}}{2\pi E_{stock}} \quad (2)$$

où E_{diss} est l'énergie perdue durant l'oscillation et E_{stock} est l'énergie totale stockée dans le système.

La QCM-D étant particulièrement utilisée pour décrire les interactions cellulose-polysaccharide, la suite de ce chapitre se focalise sur cette technique. Il ne faut cependant pas oublier qu'il existe d'autres techniques permettant d'investiguer les interactions entre cellulose et polysaccharides : les études calorimétriques⁷⁰ permettent, par exemple, de déterminer si ces interactions sont endothermiques ou exothermiques ; les techniques colorimétriques^{59,65,69} quantifient le taux de polysaccharides présents sur le substrat par dosage en retour ; la modélisation^{62-64,66} apporte des informations sur les conformations d'adsorption privilégiées des polysaccharides sur un substrat et sur les types de liaisons créés.

2.2.1 Influence de la nature du substrat

Benselfelt et al.⁵⁸ ont cherché à déterminer l'influence de la nature du substrat sur l'adsorption d'un xyloglucane ($M_w = 2\,060$ kDa). Pour cela, trois substrats ont été utilisés : des CNC (cellulose de type I, cristallinité : 85 %), une cellulose régénérée (cellulose de type II^b, cristallinité : 60 %) avec du N-méthylmorpholine-N-oxide (NMMO) et une cellulose à faible taux de cristallinité (15 %, nommée amorphe).

L'adsorption du xyloglucane sur les trois substrats sus-cités est analysée par QCM-D (Figure I.24a). Ce polysaccharide se dépose préférentiellement sur la cellulose amorphe plutôt que sur des substrats plus cristallins (CNC et cellulose régénérée), ce qui peut s'expliquer par une plus grande surface spécifique développée par la cellulose amorphe.

De plus, la variation de dissipation (ΔD sur la Figure I.24b) entre les différents substrats est négligeable. Leur rigidité est donc équivalente malgré une large différence dans les quantités de xyloglucane adsorbé. Cela signifie qu'à masse incorporée équivalente, la surface de cellulose amorphe + XG possède une valeur de dissipation plus faible et est donc plus rigide que les deux autres. Cette rigidité est due à la diminution de la quantité d'eau liée à la cellulose. Les auteurs avancent l'hypothèse que le xyloglucane pénétrerait au sein de la couche de cellulose pour prendre la place des molécules d'eau et se réorganiserait afin de limiter ses interactions avec l'eau.

b. cf. Les différentes variétés polymorphiques de la cellulose sur la Figure I.9 page 23

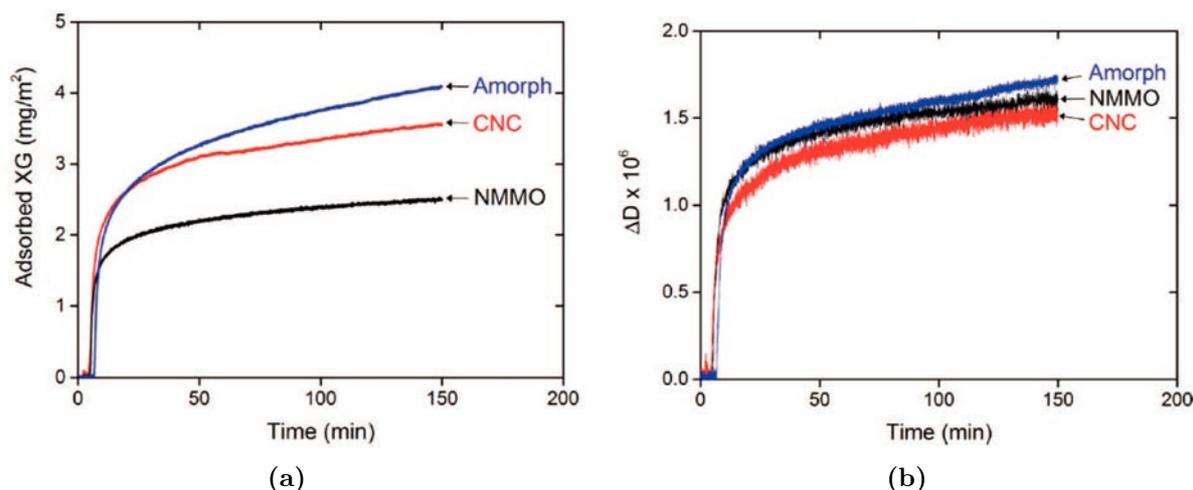


Figure I.24 – Mesure par QCM-D a) de l'adsorption de xyloglucane ($M_w = 2\,060$ kDa, 50 mg/L) sur différents substrats cellulosiques b) de la variation de dissipation due à l'adsorption du xyloglucane⁵⁸

Lors du dépôt de xyloglucane sur de la cellulose régénérée, les auteurs ont montré que le processus d'adsorption était endothermique (alors que la formation de liaisons hydrogène est exothermique). Ce phénomène a été décrit précédemment par Lopez et al.⁷⁰ comme un effet hydrophobe (observé à haute concentration). Les différences d'adsorption entre les substrats s'expliquent par leur surface spécifique^c : $S_{amorphe} > S_{CNC} > S_{régénérée}$.

Benselfelt et al.⁵⁸ suggèrent donc que le processus d'adsorption du xyloglucane serait principalement lié à un effet hydrophobe entre le XG et la cellulose plutôt qu'à la formation de liaisons hydrogène ou à des interactions de Van der Waals.

2.2.2 Influence de la nature du polysaccharide déposé

La majorité des études présentées précédemment décrivent les interactions entre substrats cellulosiques et xyloglucane. Néanmoins, le xyloglucane est un polysaccharide branché dont les interactions avec la cellulose peuvent dépendre de sa composition. De plus, il est intéressant d'effectuer la comparaison de son adsorption avec d'autres polysaccharides.

Composition du xyloglucane

Comme indiqué précédemment, le xyloglucane est un polysaccharide constitué d'une chaîne principale de glucose et branché avec des motifs latéraux : xylose, galactose et plus rarement fucose. Les différents types de branchement possibles sont résumés sur la Figure I.23.

La composition d'un XG pourrait donc être déterminante sur sa capacité à interagir

c. Données non indiquées

avec la cellulose. Les simulations rapportées par Levy et al.⁷⁶ semblent suggérer une amélioration de l'adsorption du xyloglucane sur la cellulose grâce à la présence de motifs fucose. Toutefois, des études expérimentales plus récentes indiquent que l'influence du degré de fucosylation n'est pas significative sur la cellulose microcristalline⁶⁷, bien que cela dépende de la nature de la cellulose utilisée. En effet, Chambat et al.⁶⁹ montrent que l'adsorption du XG sans fucose est bien plus importante que celle du XG avec fucose sur la cellulose issue du lin (81 % contre 58 % respectivement) ou du coton (70 % contre 38 % respectivement), alors que sur des celluloses issues de la paroi primaire ou de bactéries, la différence d'adsorption est peu significative (Figure I.25).

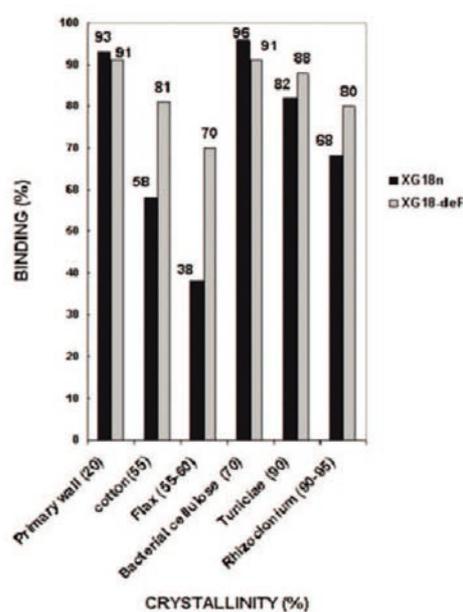


Figure I.25 – Capacité d'adsorption du XG natif comparée au XG sans fucose sur différents types de cellulose⁶⁹

de Lima and Buckeridge⁶⁵ indiquent que le motif galactose influence également les interactions entre le xyloglucane et la cellulose micro-cristalline. Cependant, ils n'ont pas pu déterminer quels facteurs entre la distribution ou la quantité de galactose sur la chaîne affecte la capacité du xyloglucane à s'adsorber sur la cellulose.

En revanche, des modélisations récentes semblent indiquer que la variation de composition du xyloglucane affecte peu sa capacité à s'adsorber sur la cellulose⁶³. Zhao et al.⁶⁴ ont simulé l'adsorption de trois oligosaccharides (DP = 3) de xyloglucane (XXXG)₃, (XXLG)₃, (XXFG)₃ sur des microfibrilles de cellulose. Les auteurs n'observent pas de différence significative en terme d'adsorption.

Hanus and Mazeau⁶⁶ ont poussé la simulation avec les mêmes compositions pour des longueurs de chaîne plus grandes (DP = 1-10) et obtiennent les mêmes conclusions.

Néanmoins, des études portant sur la modélisation de l'adsorption du xyloglucane indiquent que la composition de la chaîne latérale affecte sa conformation lors de l'adsorption. En effet, les XG ne possédant que des xyloses en chaînes latérales adoptent une conformation étendue où tous les résidus sont en interaction avec la cellulose, alors que les xyloglucanes possédant des unités galactose ou fucose voient des segments de leur chaîne dans l'incapacité d'interagir avec le substrat⁶⁶.

Les auteurs expliquent également que les interactions entre XG et cellulose sont à 25-30 % dues à des forces de Van der Waals et 70-75 % à d'autres contributions. Parmi ces autres interactions, les liaisons hydrogène ne comptent que pour 10 à 30 % du total.

Comparaison avec d'autres polysaccharides ou dérivés

La comparaison de l'adsorption de différents polysaccharides (ou dérivés) a été effectuée par Eronen et al.⁷¹. Ayant étudié l'adsorption du xyloglucane ($M_w = 190$ kDa) sur des nanofibrilles de cellulose (NFC) partiellement chargées négativement (zêta potentiel à -2 mV à pH 4,5), ils ont comparé ces résultats avec ceux obtenus avec d'autres polysaccharides de masse molaire (M_w) équivalente : une carboxyméthylcellulose (CMC, $M_w = 370$ kDa) avec un DS de 0,52, un chitosane (CHI 75-85 % désacétylé, $M_w = 230$ kDa) et un galactomanne (GM, $M_w = 250$ kDa) issu de la gomme de guar. Les résultats sont présentés Figure I.26. Le pH des solutions d'adsorption est de 4,5, afin d'une part, de limiter les charges présentes à la surface du substrat, et d'autre part, de solubiliser le chitosane.

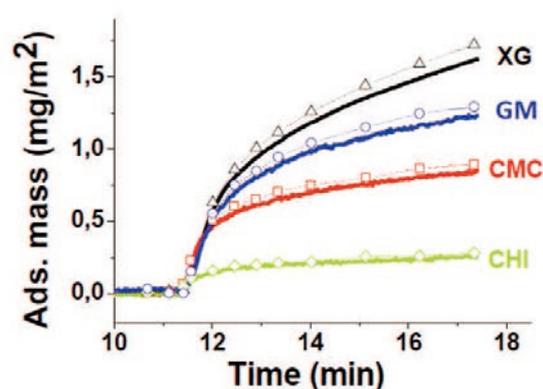


Figure I.26 – Variation de l'adsorption de différents polysaccharides (100 mg/L, pH de 4,5) sur des NFC mesurée par QCM-D⁷¹

Le xyloglucane est le polysaccharide qui s'adsorbe le mieux sur la cellulose, ce qui peut s'expliquer par son affinité naturelle avec la cellulose dans les parois cellulaires⁶². Le galactomannane s'adsorbe légèrement mieux que la CMC, qui est chargée négativement. Les répulsions électrostatiques entre la CMC et les NFC, elles aussi faiblement chargées négativement, limitent leurs interactions. Néanmoins, l'équilibre d'adsorption n'est toujours

pas atteint pour ces trois polysaccharides après 20 min.

Le chitosane, quant à lui, atteint l'équilibre après seulement 5 min de contact avec le substrat, mais son adsorption reste faible. Les interactions électrostatiques sont pourtant favorables entre le substrat et le chitosane, qui est cationique à ce pH. Néanmoins, la charge présente à la surface de la cellulose est faible. De plus, ces charges cationiques limitent l'agrégation du chitosane (répulsions électrostatiques intra). Les auteurs indiquent que le chitosane a tendance à adopter une conformation étendue sur la cellulose, plutôt que de former des boucles, ce qui limite la quantité adsorbée.

2.2.3 Influence de la longueur de chaîne sur l'adsorption

Des nanocristaux de cellulose (CNC) ont été utilisés comme substrats cellulosiques^d. Ils sont préparés par hydrolyse des zones amorphes de la cellulose, généralement avec de l'acide sulfurique (Figure I.8 page 22). De ce fait, la surface de ces cristaux contient des groupements sulfate les rendant légèrement anioniques, mais leur nature cristalline reste inchangée (cellulose de type I). Ces CNC sont déposés sur une couche de polymère cationique : un Polyallylamine hydrochloride (PAH). Des xyloglucanes sont ensuite déposés sur ces CNC : un xyloglucane de faible masse molaire (XGu \approx 100 kDa) et un autre de haute masse molaire (XGn \approx 1 000 kDa).

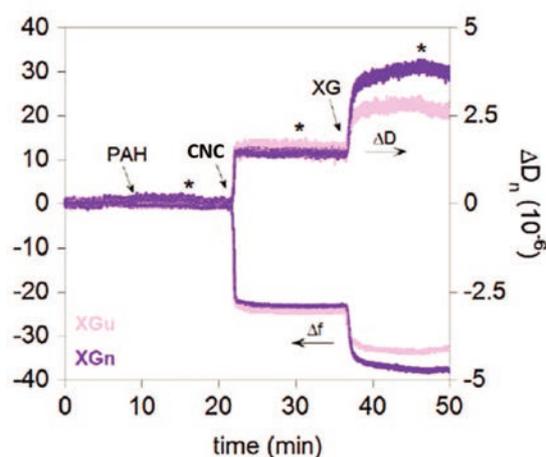


Figure I.27 – Variation de la fréquence ($\Delta f_n/n$) et de la dissipation d'énergie (ΔD) pour une harmonique $n = 3$ durant l'adsorption de PAH, de CNCs et de xyloglucanes (XGn 100 kDa et XGu 1000 kDa, 100 mg/L) mesurée par QCM-D. Les flèches indiquent l'injection du polymère et les astérisques, l'étape de rinçage à l'eau⁶¹.

Le dépôt de CNC et de xyloglucane provoque une diminution de la fréquence, signifiant qu'ils se sont au moins partiellement adsorbés (Figure I.27). L'adsorption des CNC atteint

d. taux de cristallinité non précisé

rapidement un plateau et l'étape de rinçage ne provoque pas de changement, indiquant que l'adsorption est irréversible sur le substrat.

Le XGu induit une variation de fréquence $\Delta f_n/n$ de 9 Hz par rapport aux CNC et le XGn de 14 Hz. L'augmentation de la masse molaire du polymère favorise donc l'adsorption sur les CNC. Par ailleurs, Winter et al.⁵⁷ relèvent la même tendance avec des arabinoxylanes déposés sur de la cellulose bactérienne et Zemljič et al.⁷⁷ avec des carboxyméthylcelluloses (CMC) déposées sur du coton.

Cette variation de l'adsorption n'est pas nécessairement due à de meilleures interactions du XGn avec la cellulose, mais plutôt à une différence de conformation de chaîne à la surface du substrat. Elle a été évaluée à l'aide des courbes de dissipation de la QCM-D. Le xyloglucane avec la plus haute masse molaire (XGn) provoque une variation de dissipation plus élevée que le XGu, ce qui signifie qu'il forme une couche plutôt visqueuse et hydratée à la surface des CNC, tandis que le XGu forme une couche plus rigide. Les chaînes de faible masse molaire (XGu) se lieraient complètement aux CNC, leur laissant peu de liberté de mouvement. Au contraire, les chaînes de haute masse molaire (XGn) forment des boucles en s'adsorbant, permettant un gonflement du substrat en présence d'eau (Figure I.28) et augmentant le taux d'adsorption du XGn.

La formation de boucles lors de l'adsorption de xyloglucane de haute masse molaire sur la cellulose est un phénomène connu⁶⁸. Il n'y a donc pas réellement d'augmentation des interactions entre cellulose et xyloglucane, mais un mode d'adsorption différent.

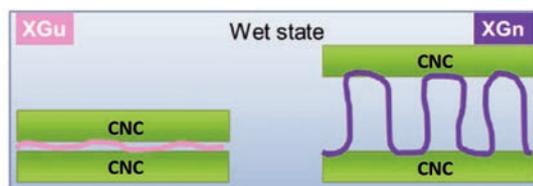


Figure I.28 – Schéma d'adsorption du xyloglucane sur des CNC⁶¹

De plus, Lopez et al.⁷⁰ expliquent qu'à très faible masse molaire, l'adsorption du xyloglucane ($M_w = 2,5-5$ kDa) sur une cellulose bactérienne est limitée. Les résultats suggèrent qu'il faut un minimum de 12 unités glucose dans la chaîne pour avoir une adsorption significative. L'adsorption, mesurée par titration calorimétrique isotherme (ITC), augmente ensuite très rapidement en fonction de la masse molaire passant de $15 \text{ mg}_{XG}/\text{g}_{cellulose}$ avec un XG de 2,5 kDa à $130 \text{ mg}_{XG}/\text{g}_{cellulose}$ avec un XG de 3,9 kDa.

2.2.4 Influence de la concentration

Tout comme la masse molaire, la concentration du polysaccharide est un paramètre important qui gouverne son adsorption sur le substrat.

Villares et al.⁶¹ ont mesuré l'adsorption de xyloglucane ($M_w = 100$ kDa) sur des CNC par QCM-D en fonction de leur concentration. Comme le montre la Figure I.29, à faible

concentration, le xyloglucane est complètement déposé sur les CNC et l'étape de rinçage ne permet pas la désorption du polysaccharide, il est donc lié irréversiblement. À partir de 10 mg/L, l'adsorption a atteint un palier semblant indiquer que la surface des CNC est saturée.

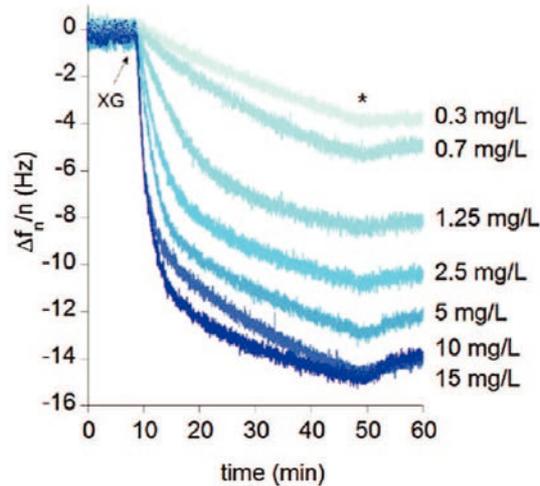


Figure I.29 – Variation de la fréquence ($\Delta f_n/n$) pour une harmonique $n = 3$ durant l'adsorption du xyloglucane ($M_w = 100$ kDa), à différentes concentrations, sur des CNC⁶¹. La flèche indique l'injection du xyloglucane, et l'astérisque l'étape de rinçage à l'eau.

Dammak et al.⁵⁹ ont étudié ce phénomène de saturation. Ils ont mélangé des XG ($M_w = 202$ kDa, 125 - 1250 $\mu\text{g}/\text{mL}$) avec des CNC (5 mg/mL) durant 18 h à 20°C , puis séparé le XG non adsorbé par précipitation des CNC. Enfin, ils ont dosé la quantité de XG non adsorbé par colorimétrie.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure I.30. q_e ($\text{mg}_{\text{polysaccharide}}/\text{g}_{\text{cellulose}}$) représente la capacité d'adsorption du polysaccharide, c'est-à-dire la concentration massique de xyloglucane effectivement adsorbé par mg de CNC. C_e correspond à la concentration en solution de xyloglucane non adsorbé.

Les auteurs mettent en évidence deux régimes d'adsorption en fonction de la concentration initiale en xyloglucane (Figure I.30) : un régime à faible concentration initiale en xyloglucane (< 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) où C_e est proche de 0. Dans ce cas, le xyloglucane est complètement adsorbé sur les CNC et provoque leur agrégation. Il y a un second régime à haute concentration en polysaccharide (> 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), où C_e augmente rapidement et q_e atteint un plateau, ce qui indique la saturation des CNC. Les images en microscopie électronique à transmission (TEM) montrent une dispersion de ces complexes CNC-Xyloglucane. Le XG a tendance à s'adsorber en formant des boucles, car la surface des CNC est saturée.

Dans ces conditions, la surface des CNC est rapidement saturée de sorte que la formation de ponts entre deux CNC est très peu favorisée (Figure I.28). Ainsi, la formation de boucles entrainerait une gêne stérique entre les complexes CNC-XG. Cette hypothèse

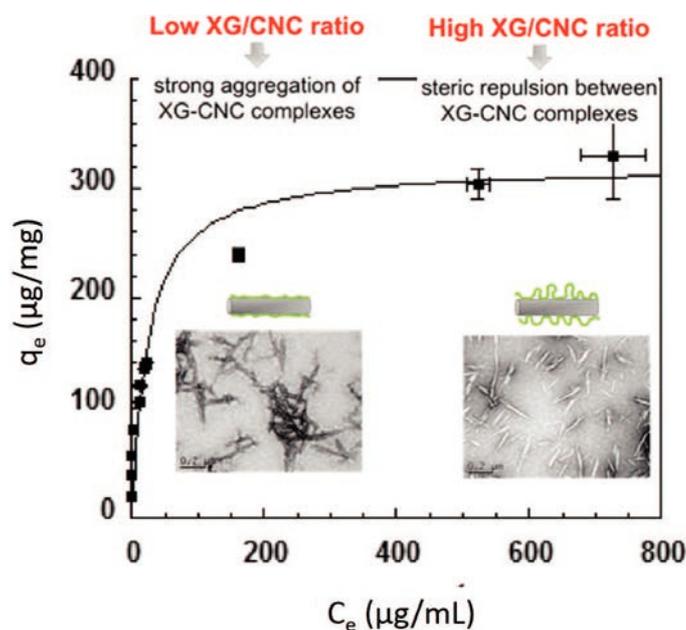


Figure I.30 – Isotherme d'adsorption du xyloglucane ($M_w = 200$ kDa) sur des CNC à 20°C ⁵⁹

est en accord avec les résultats obtenus par Stiernstedt et al.⁶⁰. Le xyloglucane possède une excellente adhésion sur les CNC, qui confère à haute concentration une meilleure dispersion des complexes CNC-XG formés.

Lopez et al.⁷⁰ ont montré l'existence de deux modes d'adsorption du XG ($M_w = 1,7$ kDa) en fonction de sa concentration par des mesures calorimétriques de l'enthalpie d'adsorption d'un xyloglucane sur des CNC basées sur l'équation de Van't Hoff (3) :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2} \quad (3)$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction, T la température, R la constante des gaz parfait et $\Delta_r H$ l'enthalpie standard de réaction.

Cette équation indique que lors d'une augmentation de température, si le $\Delta_r H$ est supérieur à 0 (processus endothermique) alors $d \ln K > 0$, ce qui signifie que les interactions cellulose-xyloglucane sont plus fortes.

Les auteurs notent alors qu'il existe deux modes d'adsorption : l'un à faible concentration est exothermique ; et l'autre à plus haute concentration est endothermique. Le premier mode (exothermique) a été identifié par les auteurs comme relevant d'interactions hydrogène entre la cellulose et le XG. Ce résultat est corrélé au caractère exothermique de la formation de liaisons hydrogène⁶⁷.

Le second mode (endothermique) correspondrait à une réorganisation des chaînes de XG adsorbées sur la cellulose afin de limiter leurs interactions avec le solvant (l'eau dans

ce cas). Ce serait lié à un effet hydrophobe^e des chaînes de XG adsorbées sur la cellulose. Des simulations menées par Zhao et al.⁶⁴ sur des microfibrilles de cellulose suggèrent des différences d'adsorption du XG dépendantes des parties hydrophobes ou hydrophiles de la cellulose. Les auteurs utilisent une modélisation de cellulose I_β constituée de différents plans cristallographiques : (100) et (200) présentant une surface hydrophobe et (110), (010) (1-10) présentant une surface hydrophile.

Ils indiquent que le XG s'adsorbe préférentiellement sur les parties hydrophobes de la cellulose (microfibrilles) due à sa topographie plane. Sur les parties hydrophiles, plus rugueuses, les chaînes de XG auraient tendance à former des boucles, afin de favoriser beaucoup plus la formation de liaisons hydrogène avec la surface.

2.2.5 Influence des autres paramètres

D'autres paramètres tels que la température et le pH sont à prendre en compte lorsqu'il s'agit de mesurer les interactions avec la cellulose.

La température est un paramètre clé dans le phénomène d'adsorption. La formation de liaisons hydrogène est exothermique et les interactions dues aux forces de Van der Waals le sont aussi. Une augmentation de la température diminuera donc la force de ces interactions. En revanche, les interactions hydrophobes sont endothermiques, et donc favorisées par l'augmentation de température.

Lopez et al.⁷⁰ ont mesuré les isothermes d'adsorption de XG de faible et haute masse molaire (3,9 et 700 kDa respectivement). Les solutions de polysaccharide sont mélangées avec le substrat pendant 15h. La Figure I.31 présente la quantité q_e de XG adsorbé sur cellulose en fonction de la concentration C_e en polysaccharide restant en solution après adsorption.

Les auteurs remarquent qu'à faible masse molaire (3,9 kDa), la variation de température a un impact négligeable sur l'adsorption, indiquant un processus plutôt athermique, comme déjà observé par de Lima and Buckeridge⁶⁵ avec l'adsorption de XG sur cellulose microcristalline.

En revanche, l'adsorption de XG de haute masse molaire (700 kDa) à forte concentration augmente significativement entre 4 et 60 °C, suggérant un processus d'adsorption endothermique (effet hydrophobe).

e. Cet effet correspond à la capacité d'interaction en milieu aqueux de deux molécules apolaires qui ne forment pas de liaisons hydrogène. Il n'est toujours pas totalement compris d'un point de vue moléculaire⁷⁸. Thermodynamiquement, l'ajout d'une molécule hydrophobe dans l'eau est défavorable (enthalpie libre $\Delta G > 0$).

Néanmoins, cet ajout s'accompagne d'une diminution de l'entropie, car les molécules d'eau s'organisent autour de la molécule hydrophobe⁷⁹.

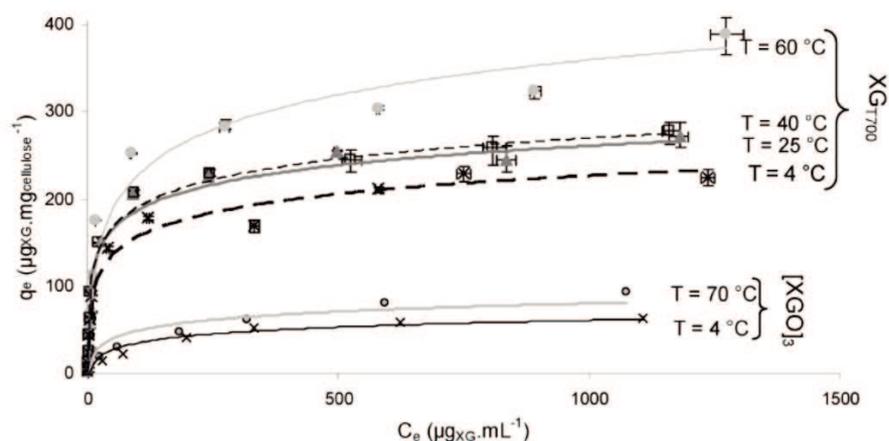


Figure I.31 – Isotherme d'adsorption sur cellulose bactérienne d'un XG haute masse molaire (XG_{T1700} : 700 kDa) et faible masse molaire ($[XGO]_3$: 3,9 kDa)⁷⁰

Le pH n'a que peu d'influence sur l'adsorption⁶⁷ dans le cas de l'utilisation d'un polymère et d'un substrat neutre. Cependant, avec des polymères ioniques (chitosane par exemple) ou des substrats chargés (CNC avec des charges SO_4^{2-} à sa surface ou pâte de bois), le pH devient un paramètre primordial à maîtriser⁸⁰. Dans ce cas, la présence ou non d'électrolytes en solution est un paramètre qui influence les interactions électrostatiques en intra (conformation des chaînes) et inter (adsorption sur le substrat cellulosique).

L'influence de pH sera discuté plus amplement lors de l'étude de l'adsorption de polysaccharides modifiés ci-après, car nous n'avons pas trouvé d'étude complète de l'influence du pH sur des polysaccharides anioniques comme certaines espèces de xylane.

2.2.6 Adsorption de polysaccharides modifiés chimiquement

Plusieurs groupes de chercheurs ont préalablement modifié des polysaccharides avant de les adsorber sur la cellulose (Tableau I.2) et ainsi obtenir des matériaux toujours plus polyvalents et multifonctionnels.

Tableau I.2 – Adsorption de polysaccharides modifiés sur substrats cellulosiques

Références	Polysaccharide	M_w (kDa)	Substrat	Mesure de l'adsorption
Ristić et al. ⁸⁰	Triméthyle chitosane	90	Cellulose régénérée	QCM-D, AFM
Mohan et al. ⁸¹	Triméthyle chitosane, dérivé d'albumine	90, -	Cellulose régénérée	QCM-D
Zemljič et al. ⁷⁷	CMC	150-600	Cellulose (coton)	Colorimétrie

Filpponen et al. ⁸²	CMC alcyne ou azoture	250	Cellulose (NFC)	QCM-D
Orelma et al. ⁸³	CMC modifiée anticorps	50	Cellulose régénérée	QCM-D
Parikka et al. ⁸⁴	GGM, GM et XG oxydés	15-70	Cellulose (NFC)	QCM-D, Détecteur de particules chargées
Littunen et al. ⁸⁵	Xylane GMA	1-500	Cellulose régénérée	QCM-D
Zhou et al. ⁸⁶	XG amine	22	Cellulose	NR (Non renseigné)
Teeri et al. ⁸⁷	XG amine	-	Cellulose	NR
Zhou et al. ⁸⁸	XG amine	-	Cellulose	NR
Bodin et al. ⁸⁹	XG modifié peptides	32-36	Cellulose régénérée	QCM-D
Brumer et al. ⁹⁰	XG modifié (NH ₂ ou FITC)	200-800	Cellulose	Colorimétrie
Ahola et al. ⁹¹	XG, CMC, PDADMAC ^f	300, -, -	Cellulose (NFC)	QCM-D, SPR
Xu et al. ⁹²	XG et GGM alcyne	17, 22	Cellulose (Whatman)	Colorimétrie
Lee et al. ⁹³	Triméthylammoniu xylane	10	Cellulose régénérée	QCM-D

Dans ce contexte, Ristić et al.⁸⁰ ont récemment étudié l'adsorption d'un chitosane partiellement cationisé (Figure I.32) : le N,N,N-triméthyl chitosane (TMC). Ce polysaccharide modifié est utilisé pour mesurer l'influence de la concentration en électrolyte, du pH et du degré de cationisation du chitosane sur son affinité pour la cellulose régénérée (origine : Avicel).

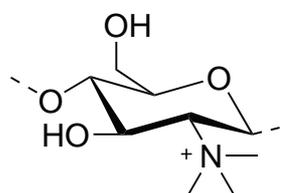


Figure I.32 – Représentation schématique du N,N,N-triméthyl chitosane (TMC)

Quatre chitosanes de masse molaire équivalente (88-90 kDa) ont été testés avec différents degrés de cationisation : 27, 66, 75 et 80 %, notés respectivement TMC 27, 66, 75,

f. Chlorure de poly(diallyldiméthylammonium)

80. La concentration en électrolyte (NaCl : 0-450 mol/L) et le pH (3-9) des échantillons ont été ajustés avant les mesures. L'adsorption de ces polysaccharides a été mesurée par QCM-D à pH 7 et à température ambiante sur de la cellulose régénérée (Figure I.33) après rinçage à l'aide d'une solution de NaCl (150 mM), puis d'une solution aqueuse d'eau distillée.

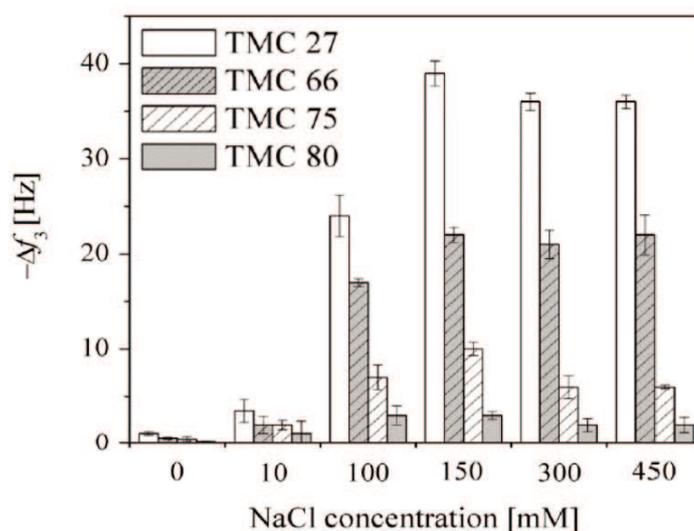


Figure I.33 – Mesure par QCM-D de l'adsorption après rinçage de TMC sur cellulose régénérée en fonction de la concentration en électrolyte (pH 7)⁸⁰

La quantité de polysaccharide adsorbé dépend de la concentration en électrolyte. À une concentration nulle en NaCl, les TMC sont complètement désorbés après rinçage. Cela semble démontrer que les interactions électrostatiques avec le substrat sont négligeables, même si la cellulose est partiellement chargée négativement (potentiel Zeta de -18 mV à pH 7-8). Les auteurs décrivent deux effets :

- L'augmentation de la quantité d'électrolyte en solution diminue la solubilité des TMC, car les charges sont écrantées, ce qui augmente leur adsorption par précipitation à la surface du substrat (baisse de la qualité du solvant). Une concentration de NaCl au moins égale à 100 mM est nécessaire pour observer une forte augmentation de l'adsorption et un plateau est atteint à partir de 150 mM.
- À concentration en électrolyte égale ou supérieure à 100 mM de NaCl, la solubilité du TMC le moins substitué (TMC 27) est la moins élevée, car la quantité de charge positive est faible sur cette TMC. De plus, les amines non substituées ne sont que partiellement chargées à pH 7, ce qui permet la création de liaisons hydrogène avec la cellulose. Le TMC 80, le plus cationisé, est quant à lui extrêmement soluble dans l'eau et ne possède que peu d'amines non substituées, il est donc totalement désorbé après rinçage.

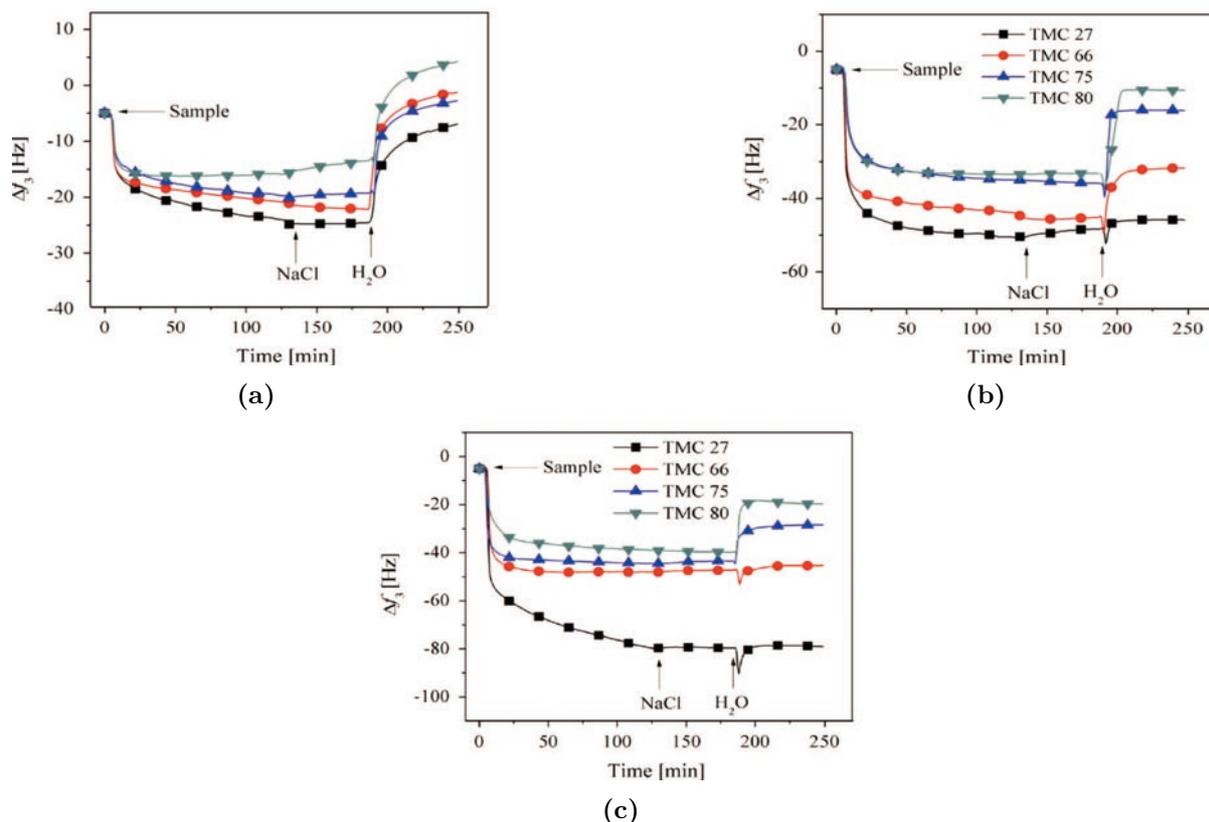


Figure I.34 – Mesure par QCM-D de l'adsorption de solution de TMC (0,1 % w/v, 150 mM NaCl) sur la cellulose régénérée à a) pH 3, b) pH 7 et c) pH 9, d'après Ristić et al.⁸⁰. Les rinçages avec une solution de NaCl (150 mM), puis une solution d'eau pure (pH = 7)

Les interactions hydrophobes et les liaisons hydrogène semblent être les moteurs de l'adsorption de ces polysaccharides, mais ces deux paramètres sont totalement dépendants du pH. C'est pourquoi les auteurs ont répété ces tests d'adsorption à pH 3, pH auquel les amines et les unités ammonium quaternaire sont chargés positivement et 9, valeur à laquelle seuls les ammoniums quaternaires sont chargés (Figure I.34).

Quel que soit le pH utilisé, le dépôt des TMC sur la cellulose est significatif. De plus, le rinçage avec une solution de NaCl ne permet pas la désorption des TMC, car l'adsorption est principalement liée à des interactions non ioniques, l'écrantage des charges préserve donc l'adsorption. À pH 3 (Figure I.34a), les auteurs observent que les TMC se déposent deux fois moins bien sur la cellulose qu'à pH 7 (Figure I.34b), ce qui confirme que les interactions cellulose-TMC ne sont pas favorisées par la présence d'ions sur le TMC.

Le rinçage à l'eau pure désorbe complètement les TMC, car ils sont parfaitement solubles dans l'eau, les groupements amine étant totalement protonés. De plus, les charges présentes sur les TMC ne sont plus écrantées lors du rinçage, ce qui génère des répulsions électrostatiques en intra. Il n'y a donc pas d'adsorption à pH 3.

À pH 9 (Figure I.34c), les TMC se déposent en plus grande quantité sur la cellulose

par rapport au pH 7 (Figure I.34b). Même si ces chitosanes sont cationisés, ils sont moins solubles dans l'eau à pH 9, car tous les groupements amine libres sont neutres. Cette perte de solubilité associée à une conformation moins étendue (formation de boucles pour limiter les interactions avec l'eau⁷⁰) et à la possibilité de création de liaisons hydrogène ou effet hydrophobe avec les amines libres permet une adsorption des TMC irréversible (TMC27 et 66) ou limitée (TMC 75 et 80).

En revanche, une étude par QCM-D portant sur l'adsorption de glucurono-xylanes cationisés (N,N,N-triméthyle xylane, $M_w = 9,6$ kDa) présente des résultats différents⁹³. Les auteurs indiquent que l'adsorption d'un xylane faiblement cationisé (DS = 0,15, charge : +0,113 meq/g) sur un substrat de type cellulose régénérée diminue quand la concentration en électrolyte augmente, car les charges à la surface du substrat^g et sur le polysaccharide sont écrantées (Figure I.35). Les interactions ioniques sont ici motrices de l'adsorption. Cependant, les interactions non ioniques (liaisons hydrogène, forces de VdW, effet hydrophobe) ne sont pas négligeables, car l'adsorption reste possible même à haute concentration en électrolyte.

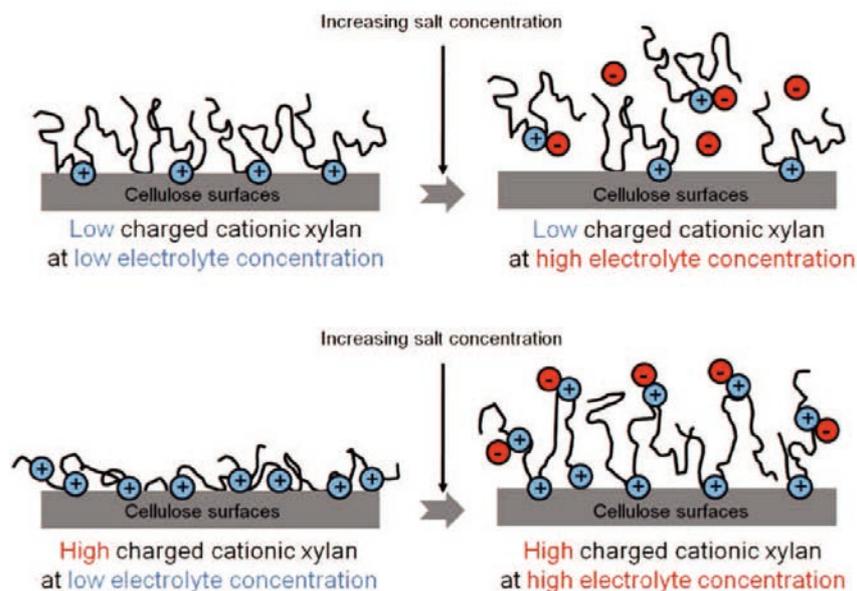


Figure I.35 – Schéma des changements de conformation de xylanes cationisés en fonction de la concentration en électrolytes (pH = 7,5)⁹³

De plus, l'effet est inverse pour le xylane fortement cationisé (DS = 0,26, charge : +0,528 meq/g). L'adsorption est limitée (mais non nulle) à faible concentration en électrolyte. Du fait des répulsions électrostatiques internes, ce xylane s'adsorbe sur le substrat dans une conformation étendue, diminuant la masse déposée. À plus haute concentration en électrolyte, l'écrantage partiel des charges limite les répulsions électrostatiques et permet au xylane d'adopter une conformation repliée, comme indiqué sur la Figure I.35,

g. les surfaces de cellulose régénérée sont légèrement chargée négativement

augmentant les possibilités d'adsorption.

Le glucuro-xylane non modifié (charge : - 0,609 meq/g) est fortement chargé négativement dû aux motifs acide glucuronique présents sur la chaîne de xyloses. La surface du substrat étant également légèrement négative, les auteurs n'observent pas d'adsorption significative du polysaccharide non modifié à moins d'augmenter la concentration en électrolyte (> 10 mM en NaCl).

Il est également possible de modifier par adsorption les propriétés des substrats celluloseux en vue de leur apporter des fonctions réactives et/ou de les hydrofuger. À ce titre, Littunen et al.⁸⁵ ont utilisé des xylanes issus de diverses sources (bois ou céréales) qu'ils ont modifiés par voie radicalaire (amorçage avec le cerium ammonium nitrate) avec du méthacrylate de glycidyle (GMA) afin de l'adsorber sur la cellulose régénérée (Figure I.36).

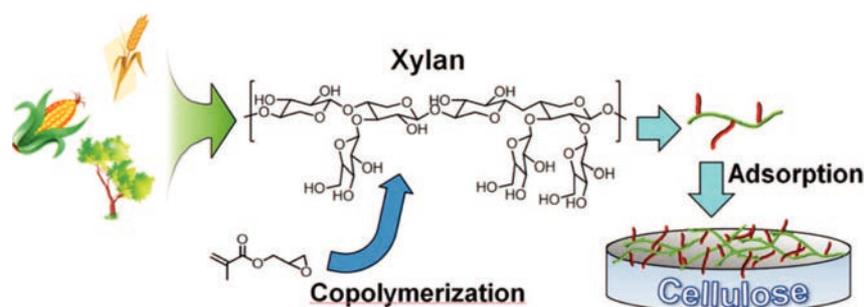


Figure I.36 – Polymérisation du GMA sur le xylane puis adsorption sur substrat cellulosique⁸⁵

L'adsorption de la fraction soluble des xylanes modifiés poly-GMA sur une cellulose régénérée a été mesurée par QCM-D (Tableau I.3).

Tableau I.3 – Masses adsorbées de xylanes modifiés Poly-GMA ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) sur une cellulose régénérée mesurée par QCM-D⁸⁵

Nature du xylane	Masse adsorbée (mg.m^{-2})	
	Adsorption initiale	Après rinçage
Bouleau	$0,93 \pm 0,11$	$0,64 \pm 0,11$
Bouleau modifié poly-GMA	$1,16 \pm 0,12$	$0,68 \pm 0,12$
Blé	$1,25 \pm 0,16$	$0,87 \pm 0,15$
Blé modifié poly-GMA	$0,89 \pm 0,17$	$0,56 \pm 0,09$

Les xylanes non modifiés se déposent sur la cellulose avec assez peu de désorption après rinçage ($\approx 30\%$). Les auteurs notent cependant une meilleure adsorption du xylane de blé ($M_w = 492$ kDa) par rapport à celui du bouleau ($M_w = 204$ kDa). Cette différence pourrait être rapportée à la différence de masse molaire connue pour avoir un impact important sur l'adsorption⁶¹.

Le xylane de bouleau modifié poly-GMA^h n'est pas réellement soluble dans l'eau (99,7 % d'insoluble). Néanmoins, l'adsorption après rinçage de la fraction soluble est similaire au xylane non modifié, suggérant une agrégation du polysaccharide et de fortes interactions hydrophobes avec le substrat.

Le xylane de blé modifié poly-GMAⁱ est, quant à lui, soluble dans l'eau (seulement 8,3% d'insoluble). Malgré cela, la présence de chaîne latérale diminue son adsorption initiale (avant rinçage).

La différence d'adsorption entre les xylandes naturels et avec poly-GMA reste assez faible. L'hydrophobie apportée par la présence de longues chaînes latérales de poly-GMA modifie les interactions avec la cellulose.

Afin de limiter ces problèmes de solubilité liés au greffage de polymères hydrophobes et également de préserver la structure et les propriétés des polysaccharides, une autre approche de modification a été envisagée par le groupe de H. Brumer^{86,88,90,94,95}. Contrairement aux travaux précédents, leur stratégie a été de fonctionnaliser seulement le bout de chaîne d'un xyloglucane avec des amines. Ce type de modification ne change pas la structure ou la conformation du polysaccharide, ainsi que son affinité pour le substrat, puisque seul le bout de chaîne est affecté, mais le degré de modification est extrêmement limité. Après adsorption, il est ensuite possible de réaliser une ou plusieurs étapes de post-greffage sur les amines afin d'apporter les fonctionnalités souhaitées (hydrophobie, fluorescence, etc). Pour ce faire, ils réalisent l'amination réductrice d'un oligomère de xyloglucane (**a**) qui est ensuite greffé à un xyloglucane de plus haute masse molaire (**b**) par l'utilisation d'une enzyme xyloglucane endo-transglucosylase XET (**c**), puis adsorbé (**d**) sur un substrat cellulosique (Figure I.37). .

h. DS non renseigné

i. DS non renseigné

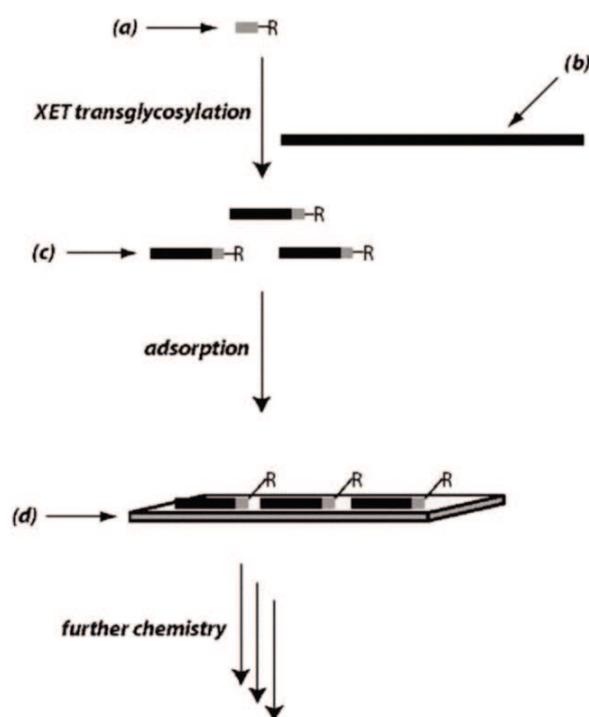


Figure I.37 – Modification d’un xyloglucane (XG) et adsorption sur un substrat cellulosique⁹⁵. a) oligosaccharide de XG portant une fonction spécifique, b) XG de haute masse molaire ; c) XG de haute masse molaire modifié à l’aide d’une enzyme XET^j ; d) Adsorption du XG modifié sur un substrat cellulosique

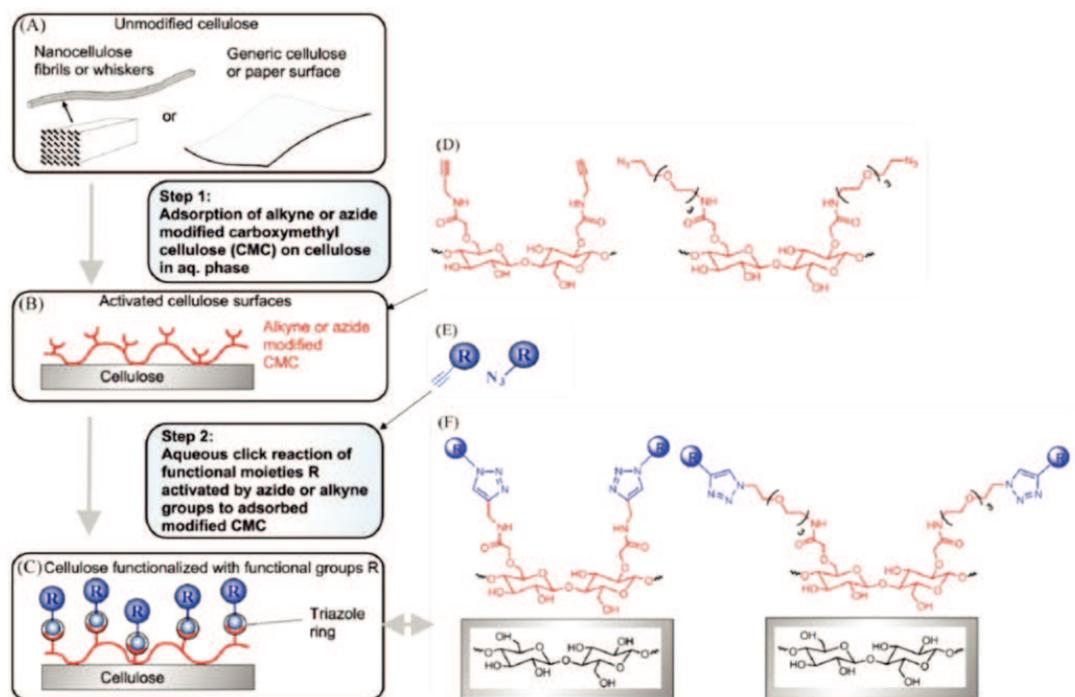
^jXET : Xyloglucane Endo-Transglycosylases

Une modification de polysaccharide a également été réalisée par Filpponen et al.⁸² (Figure I.38) avec cette fois des carboxyméthyl cellulose (CMC, DS = 0.7, $M_w = 250$ kDa). La CMC est une cellulose modifiée possédant des acides carboxyliques la rendant soluble dans l’eau. La stratégie envisagée est semblable à celle du groupe de H. Brumer : apporter au polysaccharide une fonction réactive permettant un post-greffage d’une grande diversité de molécules après adsorption. La CMC est modifiée à l’aide d’un carbodiimide et d’un dérivé amine portant une fonction soit alcyne, soit azoture (DS = 0,60-0,63).

Les CMC modifiées ont ensuite été adsorbées sur de la cellulose régénérée en présence de CaCl_2 sans que les auteurs n’observent par QCM-D de différence significative avec une CMC non modifiée.

Enfin, ils ont montré qu’il était possible de greffer une grande variété de molécules par “chimie click” : protéine, fluorophore, polyéthylène glycol. Cette méthode a l’avantage d’un meilleur contrôle de la densité de greffage, car il est possible d’utiliser la CMC avec différents degrés de substitution.

Les auteurs ont également réalisé l’adsorption (sans quantification) par immersion de papier Whatman et nanofibres de cellulose dans une solution de CMC modifiées. Les substrats ont ensuite été lavés puis modifiés avec des fluorophores afin de montrer quali-



^a(A) Any unmodified cellulose surface is (B) exposed to aqueous solution containing carboxymethyl cellulose (CMC) modified with alkyne or azide moieties (step 1) and (C) any molecule R with alkyne or azide modification can be attached to the already adsorbed CMC by a click reaction (step 2). Chemical structures of (D) alkyne (left) and azide (right) modified carboxymethyl cellulose (CMC), (E) alkyne and azide modified functional groups, and (F) final surface modified product with clicked functional groups on the modified CMC attached on a cellulose surface.

Figure I.38 – Représentation schématique de la modification de cellulose par des CMC (DS = 0.7, M_w = 250 kDa) modifiés alcynes ou azotures⁸²

tativement l'adsorption de ces CMC sur ce substrat.

2.3 Adsorption de polysaccharides et dérivés sur des matériaux ligno-cellulosiques

Comme le montre la littérature, les substrats de cellulose pure sont largement employés comme modèles pour étudier les interactions entre polymères synthétiques (CMC ou autres polysaccharide modifiés) ou naturels et cellulose. Cependant dans le cas du bois, ces modèles sont limités, car ils ne permettent pas de rendre compte de toutes les interactions possibles. En effet, celui-ci ne contient que 50 % de cellulose, le reste correspondant à la lignine et aux hémicelluloses. De plus, le bois possède une structure tridimensionnelle (décrite dans la section 1.1) qui joue aussi un rôle dans l'adsorption de polysaccharides ou de ses dérivés.

Les pâtes Kraft contenant plus de 90 % de cellulose sont des modèles simplifiés pour l'étude de ces interactions. Ces substrats quasi purs en cellulose, gardent partiellement la structure cellulosique du bois, ce qui permet d'étudier les effets structuraux du bois sur l'adsorption en limitant l'impact des lignines.

Tableau I.4 – Adsorption de polysaccharides et de polymères cationiques sur pâte Kraft

Références	Polysaccharide	M_w (kDa)	Substrat	Mesure de l'adsorption
Bratskaya et al. ⁹⁶	Amidon triméthylammonium	40000	Pâte Kraft	Titration
Guan et al. ⁹⁷	Amidon guanidine	-	Pâte Kraft	Titration
Matsushita et al. ⁹⁸	Amidon modifié ammonium	>100	Pâte Kraft	ToF-SIMS
Eriksson et al. ⁹⁹	Amidon modifié	-	Pâte Kraft	SPAR
Vega et al. ¹⁰⁰	Cellulose modifié ammonium	16-21	Pâte Kraft	Détecteur de particules chargées
Blomstedt et al. ¹⁰¹	CMC (DS 0,20)	120	Pâte Kraft	Colorimétrie
Blomstedt et al. ¹⁰²	CMC (DS 0,32)	120	Pâte Kraft	Colorimétrie
Blomstedt and Vuorinen ¹⁰³	CMC (DS 0,32)	120	Pâte Kraft	Colorimétrie
Ankerfors et al. ¹⁰⁴	CMC (DS 0,40)	700- 1000	Pâte Kraft	Titration
Liimatainen et al. ¹⁰⁵	CMC (DS 0,5-0,7)	-	Pâte Kraft	Titration
Laine et al. ¹⁰⁶	CMC (DS 0,52)	-	Pâte Kraft	Titration
Parikka et al. ⁸⁴	GGM, GM et xyloglucane oxydés	15-70	Pâte Kraft	QCM-D, Détecteur de particules chargées
Enarsson et al. ¹⁰⁷	Polyacrylamide cationique	3900- 4400	Pâte Kraft et cellulose régénérée	Titration
Gårdlund et al. ⁴⁷	Polyamide cationisé, CMC	100- 1000	Pâte Kraft, CTMP	Titration
Köhnke et al. ⁵⁶	Xylane	20	Cellulose (pur/régénéré), pâte Kraft blanchie	Chromatographie

Köhnke et al. ¹⁰⁸	Xylane (pur ou FITC)	10	Pâte Kraft	Chromatographie
Silva et al. ¹⁰⁹	Xylane modifié acide uronique	16-22	Pâte Kraft	Chromatographie
Schwikal et al. ¹¹⁰	Xylane modifié ammonium	-	Pâte chimique (Kraft et sulfate)	Titration
Köhnke et al. ¹¹¹	Xylane modifié ammonium	20	Pâte Kraft	COD, Chromatographie, Colorimétrie

2.3.1 Adsorption sur pâte Kraft

Polymères synthétiques

L'utilisation de polymères artificiels, et en particulier de complexes polyélectrolyte (PEC), a fait l'objet d'une forte demande de la part de l'industrie papetière dans le but de renforcer la résistance mécanique du papier. Ce sont généralement des polymères à base de polyamides⁴⁷ ou polyacrylamides cationiques^{107,112}. À titre d'exemple, Gärdlund et al.⁴⁷ ont étudié l'adsorption de PEC, un condensat de Polyamidoamine Epichlorohydrine (PAE) et de CMC, sur de la pâte de bois obtenue par le procédé Kraft. Ils ont montré que cette adsorption permet d'augmenter fortement la résistance à l'étirement du papier, ce qui suggère de bonnes interactions avec ce substrat.

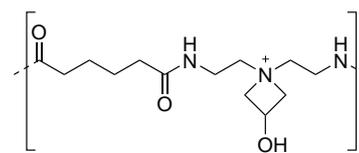


Figure I.39 – Structure du Polyamidoamine Epichlorohydrine (PAE)

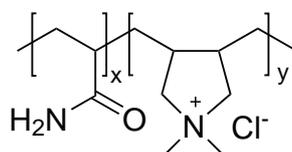


Figure I.40 – Structure du Chlorure de poly (acrylamide-co-diallyldiméthylammonium) (PAM-co-DADMAC)

Horvath et al.¹¹³ ont étudié l'adsorption du PAM-co-DADMAC (Figure I.40, $M_w = 8-420$ kDa, charge : 1,95-5,04 meq/g) sur de la pâte Kraft dont la surface est légèrement négative (charge : 3,7 μ eq/g). L'adsorption est réalisée avec une solution aqueuse de concentration égale à 5 g/L en polymère cationique à pH 7,8 (Figure I.41) en présence d'un électrolyte (NaHCO_3) ajouté en concentration variable.

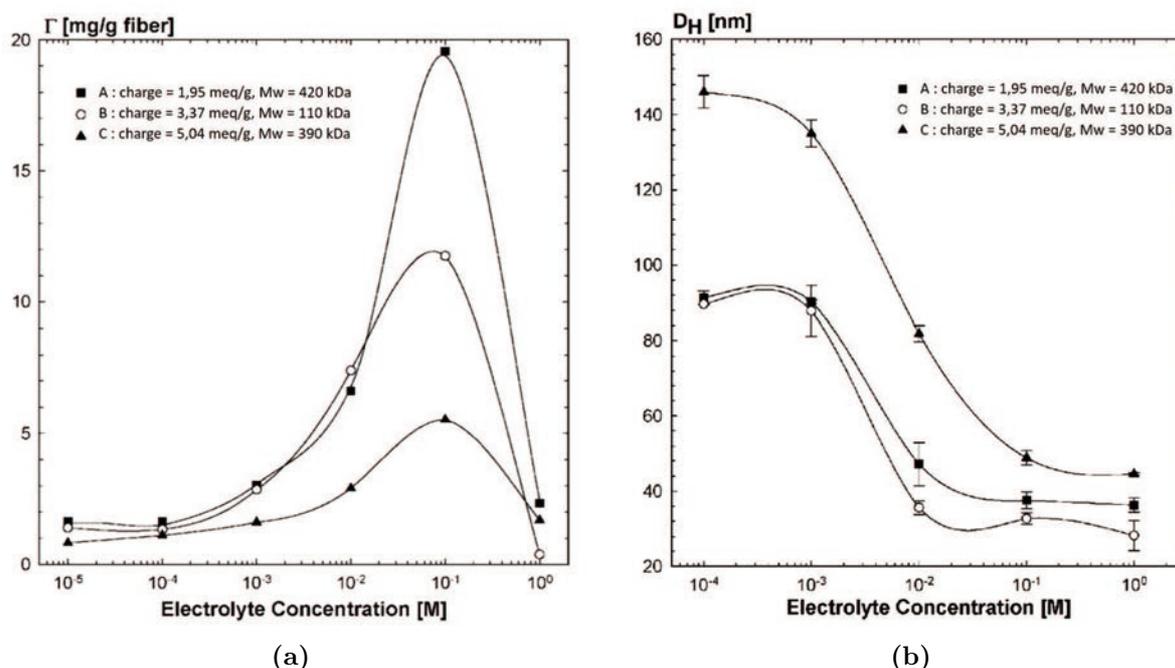


Figure I.41 – a) Adsorption de PAM-co-DADMAC (5 g/L) sur une pâte Kraft (pH 7,8) et b) diamètre hydrodynamique des PAM-co-DADMAC en fonction de la concentration en électrolyte (NaHCO_3)¹¹³

On observe, d'une part, que l'adsorption varie en fonction de la densité de charge du polyamide : plus elle est élevée, plus l'adsorption est faible. D'autre part, l'adsorption dépend aussi de la concentration en électrolyte (Figure I.41a). À faible concentration en NaHCO_3 ($\leq 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), l'adsorption des chlorures de PAM-co-DADMAC est extrêmement faible. Elle augmente à partir de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour atteindre un maximum à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. À ces concentrations, la quantité d'électrolyte en solution devient suffisante pour écranter une partie des charges sur le polymère cationique. Les chaînes sont donc moins étendues (moins de répulsion électrostatique interne) et plus susceptibles de former des boucles, augmentant les quantités adsorbées.

La formation de boucles se traduit par une réduction du diamètre hydrodynamique de ces polymères (Figure I.41b), ce qui leur permet de pénétrer dans la paroi cellulaire des fibres de pâte Kraft à travers les pores (diamètre $\approx 30\text{-}40$ nm) et donc d'augmenter leur surface d'interaction avec les fibres.

Pour des concentrations $> 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, la quantité adsorbée diminue drastiquement, car les charges sur le polymère et le substrat sont écranées. Les interactions ioniques deviennent alors complètement négligeables.

La structure du substrat ligno-cellulosique, et en particulier la taille de ses pores, joue donc un rôle essentiel dans l'adsorption, au même titre que la présence d'électrolytes en solution. En effet, la structure tridimensionnelle du bois, et en particulier la taille de ses

pores, permet aux polymères dont le diamètre hydrodynamique est suffisamment faible d'accéder à d'autres sites d'adsorption que ceux présents en surface.

Polysaccharides naturels

La littérature rapporte également l'étude des interactions avec des polysaccharides naturels tels que les xylanes, les xyloglucanes et les galactomannanes. Köhnke et al.¹⁰⁸ ont étudié l'adsorption de polysaccharides naturels (glucuronoxylanes, $M_w = 9,6$ kDa) à travers les pores des parois cellulaires de pâte Kraft. Ces xylanes sont naturellement substitués par des groupements anioniques et marqués avec un groupement fluorescent (isothiocyanate de fluorescéine - FITC - Figure I.42) afin de déterminer la manière dont ils s'adsorbent sur les fibres de pâte Kraft ($160 \text{ mg}_{\text{xylane-FITC}}/g_{\text{fibre}}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,1 \text{ M NaCl}$).

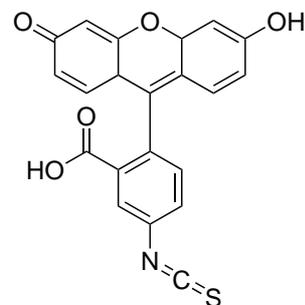


Figure I.42 – Structure du FITC

Des images de fibres végétales (Figure I.43) montrent que les xylane-FITC passent à travers les pores des cellules et ne s'adsorbent pas uniquement à leur surface, en présence d'un électrolyte. En effet, le xylane est présent dans toute l'épaisseur de la paroi cellulaire, même s'il s'accumule majoritairement à sa surface. En augmentant la quantité de xylane-FITC déposée, les auteurs observent également leur accumulation au niveau de la surface interne de la paroi après diffusion dans son épaisseur. Ces phénomènes d'adsorption à travers les porosités des cellules du bois ont été décrits précédemment par Horvath et al.¹¹³ avec un polymère synthétique (chlorures de PAM-co-DADMAC).

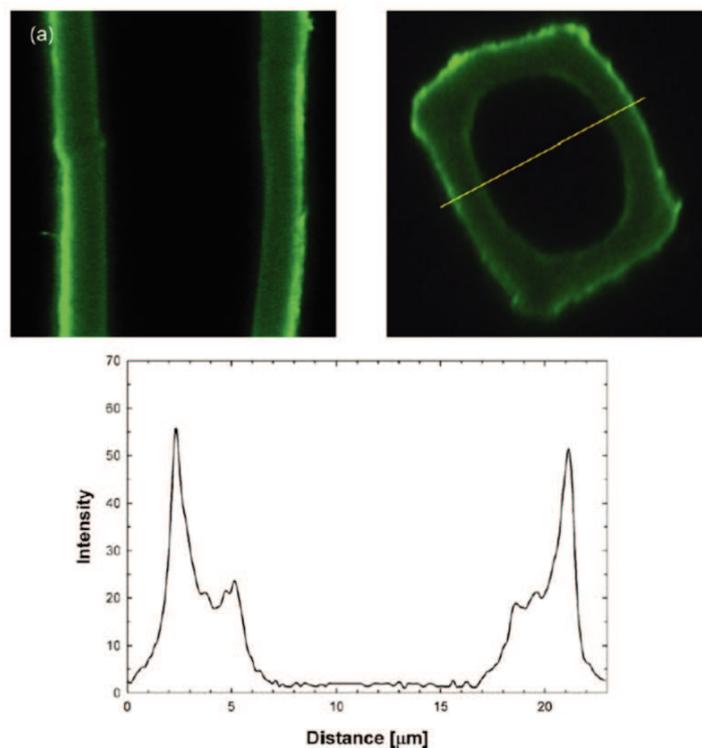


Figure I.43 – Images par microscopie confocale à balayage laser d’une coupe longitudinale et transversale d’une fibre sur laquelle est adsorbé un xylane-FITC ($160 \text{ mgXylane-FITC/gfibre}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,1 \text{ M NaCl}$)¹⁰⁸

Polysaccharides modifiés

Les polysaccharides modifiés chimiquement sont également employés dans l’industrie papetière pour améliorer les propriétés physico-chimiques des pâtes Kraft, les dérivés de polysaccharides les plus étudiés sont les amidons cationiques^{96,97,114} et la CMC^{101–106}.

Les amidons cationiques possèdent des propriétés d’interactions avec les pâtes Kraft similaires à celles obtenues avec les xylanes cationiques présentés précédemment. En effet, l’adsorption d’amidon ($M_w = 40\ 000 \text{ kDa}$) modifié ammonium (DS 0,25-1,54) sur une pâte Kraft varie en fonction de la quantité de charge du polymère (Figure I.44).

L’adsorption atteint très vite un maximum quel que soit le DS utilisé. Cependant plus le DS est élevé, plus l’adsorption est faible. Ce résultat est cohérent compte-tenu du fait qu’une plus faible concentration d’amidon (DS = 1,54) permet de neutraliser la charge surfacique du substrat. Toutefois, une augmentation du DS ne diminue l’adsorption que très légèrement, ce qui pourrait s’expliquer par l’adoption d’une conformation optimale des amidons les plus cationisés afin de compenser leur charge.

L’ajout de sel de CaCl_2 divalent favorise les interactions ioniques entre CMC et pâte kraft¹¹⁵. La plupart de ces études sont néanmoins focalisées sur l’optimisation des pro-

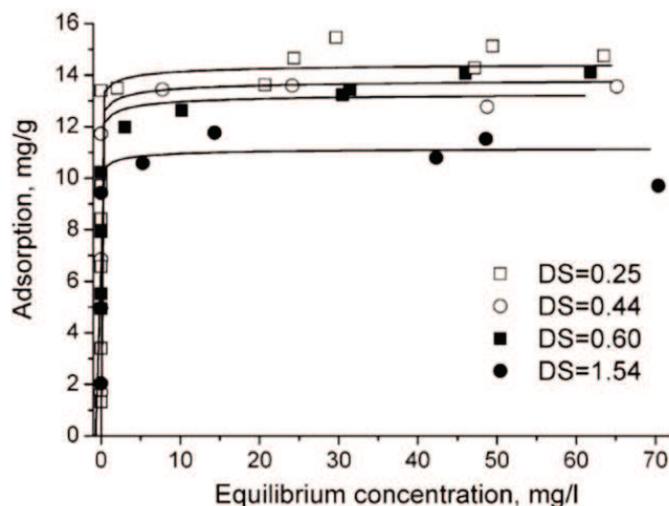


Figure I.44 – Isotherme d'adsorption d'amidons cationiques ($M_w = 40\ 000$ kDa) sur pâte Kraft à 22 °C

propriétés (résistance à la traction, rigidité, valeur de rétention d'eau) des papiers sur lesquels sont adsorbées les CMC plutôt que sur l'étude des interactions mises en jeu.

Parikka et al.⁸⁴ ont, quant à eux, déposé des glucogalactomannanes (GGM, $M_w = 19-21$ kDa), galactomannanes (GM, $M_w = 50-71$ kDa) et xyloglucanes (XG, $M_w = 15-17$ kDa) préalablement modifiés par oxydation en présence d'une enzyme oxydase. Dans ces conditions, seul l'alcool primaire (C6) des unités galactose est modifié en fonction aldéhyde (Figure I.45) et le pourcentage de modification se situe entre 3 et 40% des alcools en C6. Par la suite, une seconde oxydation (NaClO_2 ou I_2/KI) permet d'obtenir l'acide carboxylique. L'adsorption a été réalisée sur une cellulose (pâte Kraft) neutre (charge : 0,004 meq/g) par mélange dans une solution de polysaccharides d'environ 40 mg/g_{pâte} durant une nuit (pH non indiqué).

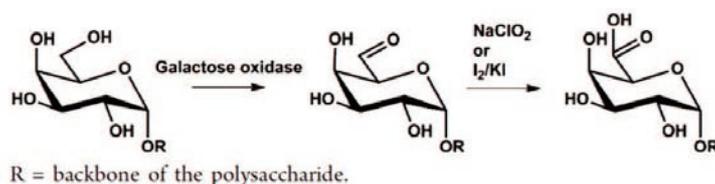


Figure I.45 – Oxydation de l'alcool primaire des unités galactose d'un polysaccharide⁸⁴

L'adsorption de ces polysaccharides anionisés est significative malgré un substrat cellulosique neutre. Néanmoins, l'augmentation du degré de modification diminue la quantité adsorbée. La présence de charges sur ces polysaccharides limite donc leur affinité pour la cellulose, comme avancé précédemment par Ristić et al.⁸⁰. Les interactions de type hydrophobes, Van der Waals et/ou les liaisons hydrogène semblent donc jouer un rôle prépondérant dans le phénomène d'adsorption sur substrat neutre, alors que les interactions électrostatiques sont négligeables.

2.3.2 Adsorption sur pâte (thermo-)mécanique

Même si la pâte Kraft représente un assez bon modèle structurel des fibres de bois, il n'en demeure pas moins qu'il ne tient pas compte de la composition chimique des fibres naturelles. Néanmoins, les exemples de la littérature s'intéressant aux interactions entre fibres de bois (avec lignines et hémicelluloses) et polysaccharides sont assez peu nombreux (Tableau I.5). La majorité de ces études concerne des amidons cationiques utilisés dans le renfort des propriétés mécaniques du papier et se focalise sur leur amélioration sans préciser les interactions qui en découlent^{114,116,117}.

En effet, les paramètres influençant l'adsorption sont nombreux du fait de la présence de lignines et d'hémicelluloses. De plus, la nature du bois ainsi que les étapes de fabrication de la pâte (mécanique ou chimique, blanchie ou non, raffinée ou non) constituent de nouvelles variables.

Tableau I.5 – Adsorption de polysaccharides et de polymères cationiques sur substrats ligno-cellulosiques

Références	Polysaccharide	M_w (kDa)	Substrat	Mesure de l'adsorption
Shirazi et al. ¹¹⁴	Amidon modifié ammonium ou hydroxyl éther	1000- 10000	Pâte TMP ¹	Colorimétrie
Wågberg and Kolar ¹¹⁶	Amidon modifié ammonium	-	Pâte TMP	Chromatographie, Colorimétrie
Sang et al. ¹¹⁷	Amidon cationique	-	Pâte TMP	Détecteur de particules chargées
Hannuksela et al. ¹¹⁸	GGM	-	Pâte Kraft, TMP ou CTMP ²	Titration
Gärdlund et al. ⁴⁷	Polyamide cationisé, CMC	100- 1000	Pâte Kraft, CTMP	Titration
Zhou et al. ⁹⁴	Xyloglucane (pur ou FITC)	450 ou 20	Pâte Kraft, TMP ou CTMP	Colorimétrie

¹ TMP : Pâte thermomécanique

² CTMP : Pâte chimico-thermomécanique

Toutefois, Zhou et al.⁹⁴ ont réalisé une étude sur l'adsorption de xyloglucanes ($M_w = 450$ kDa) sur des pâtes de bois. De plus, les auteurs ont déterminé la composition chimique de ces fibres à l'extrême surface (5-10 nm) par spectroscopie photoélectronique X (XPS).

Pour cela ils ont utilisé différentes pâtes :

- Pâte Kraft d'un mélange pin/épicéa raffinée ou non.
- Pâte Kraft de bouleau non raffinée.

- Pâte thermomécanique (TMP) d'épicéa blanchie non raffinée.
- Pâte chimico-thermomécanique (CTMP) de peuplier blanchie non raffinée.

L'adsorption est réalisée à 20 °C par immersion de ces pâtes de bois (20 g/L) dans une solution de xyloglucane (0,5-2 g/L) et la quantification est faite par colorimétrie. Les résultats sont résumés sur la Figure I.46. L'augmentation de la concentration en xyloglucane ajouté permet d'améliorer l'adsorption, quel que soit le substrat. Il semblerait donc que le substrat ne soit jamais saturé. De plus, même après 24h la quantité adsorbée ne semble pas atteindre de plateau dans le cas des pâtes Kraft (A,B et C). Les auteurs soulignent que cela peut être dû soit au gonflement de ces pâtes en phase aqueuse augmentant peu à peu la surface spécifique du substrat, soit à des différences de régime d'adsorption (cinétique ou thermodynamique), causées par la dispersité du xyloglucane (dispersité $D = 1,5$). Les faibles masses seraient adsorbées plus rapidement (contrôle cinétique) et seraient remplacées au fur et à mesure par les xyloglucanes de plus grandes masses (contrôle thermodynamique).

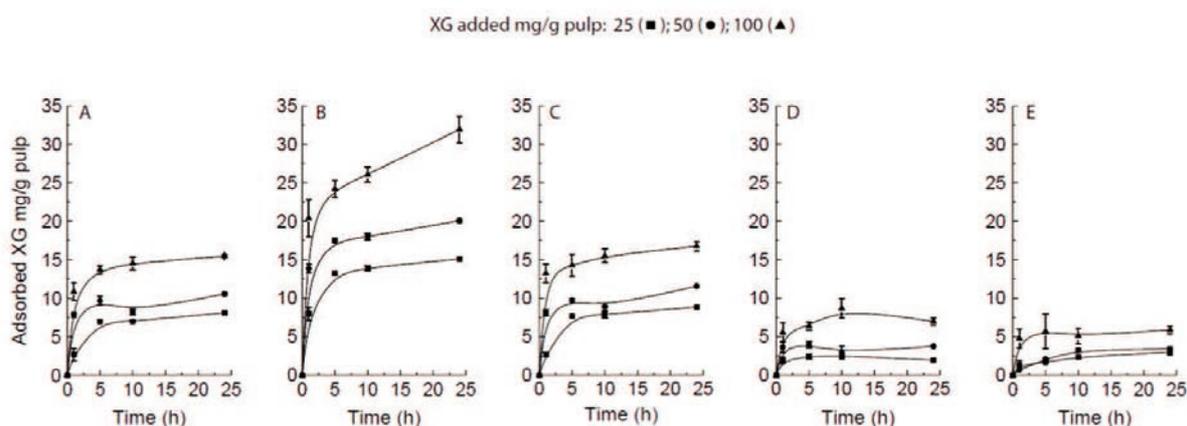


Figure I.46 – Adsorption de xyloglucane (0,5-2 g/L) sur des pâtes chimiques et mécaniques (20 g/L) à 20 °C. (A) Pâte Kraft Pin/Épicéa non raffinée (B) Pâte Kraft pin/épicéa raffinée (C) Pâte Kraft bouleau (D) Pâte TMP épicéa blanchie (E) Pâte CTMP peuplier blanchie⁹⁴

Concernant les pâtes Kraft, il est possible d'observer une différence significative d'adsorption entre la pâte raffinée (B) et celle qui ne l'est pas (A), car le raffinage change complètement l'état de surface des fibres : augmentation de la surface spécifique¹¹⁹, modification de la composition chimique de surface due à l'échauffement thermique. La nature des fibres de bois ne semble, quant à elle, pas avoir d'impact majeur sur l'adsorption du xyloglucane (A et C). Les deux types de fibres comparés sont pourtant complètement différents (A : gymnosperme, C : angiosperme), mais le procédé Kraft déstructure complètement les fibres.

La différence principale d'adsorption se situe entre les pâtes Kraft (A,B et C) et les pâtes mécaniques blanchies (D et E). L'adsorption sur ces dernières reste limitée même

après 24 h (efficacité 5-10 %) alors que l'efficacité d'adsorption des pâtes Kraft se situe entre 15 et 40 %. Cette différence peut s'expliquer par l'état de surface ou la composition des fibres.

Il en résulte que la surface des pâtes Kraft est constituée très majoritairement de cellulose et d'hémicelluloses, la proportion de lignine (< 1 %) et d'extractibles (5 %) restant très limitée. Les pâtes mécaniques blanchies (TMP et CTMP) sont plus riches en lignine (30-35 %). Comme discuté auparavant, le xyloglucane possède une affinité exacerbée pour la cellulose plutôt que pour la lignine, il paraît donc logique que l'adsorption sur pâte Kraft (A,B et C) soit plus élevée que sur pâte TMP ou CTMP (D et E).

Les paramètres les plus significatifs dans l'adsorption de xyloglucane sur ces pâtes sont donc la *surface spécifique* du substrat et sa *composition chimique* (cellulose, hémicelluloses, lignines et extractibles).

2.4 Applications

La modification de substrats (ligno-)cellulosiques (pâte Kraft majoritairement) par physisorption est employée industriellement depuis de nombreuses années.

L'industrie papetière renforce les pâtes de bois (Kraft, TMP ou CTMP) à l'aide de polymères cationiques à base d'amidon, essentiellement dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques (rigidité, densité, module élastique, etc.)^{96,99,114,116,117,120,121}. Dans les années 2000, il y a eu un regain d'intérêt pour l'utilisation d'autres polysaccharides comme renfort des pâtes de bois, tels que la CMC^{102,122}, le xylane^{56,108-111,123} ou encore le xyloglucane^{60,94} dont l'affinité avec les pâtes de bois est différente (efficacité d'adsorption, conformation, possibilité de modification...). Ces polysaccharides sont largement disponibles industriellement, leur coût est faible et ils sont issus de la biomasse, ce qui laisse entrevoir de nouvelles possibilités d'amélioration de ces pâtes.

Une autre utilisation de ces substrats modifiés est le domaine médical. La cellulose offre l'avantage d'être un support peu coûteux, disponible et biocompatible. Par exemple, l'adsorption d'un chitosane cationique sur un substrat cellulosique permet l'obtention d'une surface fortement chargée capable de lier, par effet électrostatique, des protéines chargées négativement⁸¹. Ces surfaces peuvent ensuite être utilisées comme supports de croissance cellulaire ou pour des implants médicaux.

Ces supports de croissance cellulaire ont déjà fait l'objet d'une étude par Bodin et al.⁸⁹. Dans leur cas, un xyloglucane directement modifié avec un pentapeptide est adsorbé sur de la cellulose. La présence de ce pentapeptide renforce fortement l'adhésion de cellules endothéliales sur ce substrat modifié, contrairement au substrat non modifié ou à celui

modifié avec du xyloglucane seul (Figure I.47). Par la suite, le même groupe a pu montrer que la croissance cellulaire était également améliorée¹²⁴.

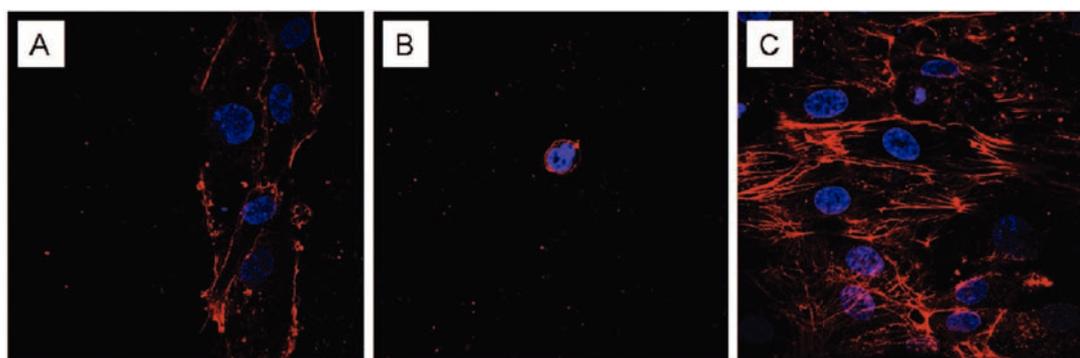


Figure I.47 – Microscopie confocale d’adhésion de cellules endothéliales sur la (A) cellulose non modifiée (B) cellulose modifiée xyloglucane (C) cellulose modifiée xyloglucane lié avec un penta peptide⁸⁹

Orelma et al.⁸³ ont adsorbé de la CMC modifiée avec une protéine d’anti-hémoglobine sur une surface cellulosique. La surface obtenue permet de lier cinq fois plus d’hémoglobine que la cellulose seule. Une telle surface pourrait être utilisée dans la détection du cancer colorectal par l’analyse spécifique et précise de la présence d’hémoglobine dans les selles.

Une dernière application des substrats modifiés par physisorption concerne la mise au point de précouches “plateforme” pouvant être modifiées suivant l’application choisie. Comme décrit dans le paragraphe page 56 de la section 2.2.6, le groupe de H. Brumer a développé ce type de précouche. En effet, le xyloglucane qu’ils modifient avec une fonctionnalité amine permet de greffer une grande diversité de molécules (Figure I.48).

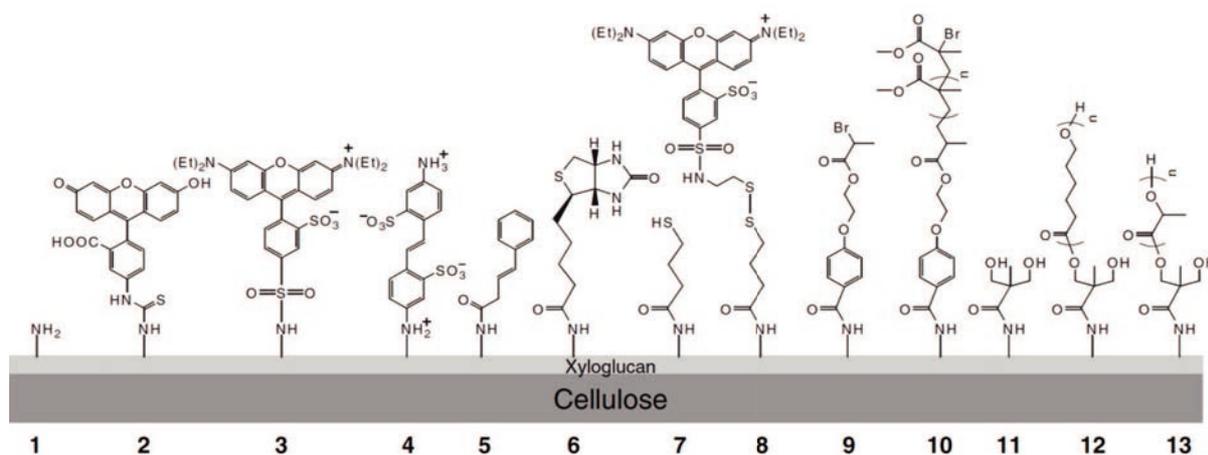


Figure I.48 – Groupement fonctionnel introduit sur la cellulose à l'aide de xyloglucane aminé⁸⁸

S'appuyant sur cette fonction amine (1), Zhou et al.⁸⁸ ont greffé (principalement par amidification) : des groupements fluorescents (2, 3) permettant l'analyse surfacique de l'adsorption par microscopie; des ligands protéiques (3); des thiols (7) dont la post-modification permet de créer une liaison réversible (8); des amorceurs de polymérisation contrôlée (9) par ATRP (polymérisation radicalaire par transfert d'atomes) ou par ouverture de cycle (11), le polyméthacrylate de méthyle (10), la poly ϵ caprolactone (12) et l'acide polylactique (13). Un désavantage de ce type de modification est que la densité de greffage est assez faible puisqu'il n'y a qu'une fonction amine par chaîne de xyloglucane.

Conclusion

Cette étude bibliographique est réalisée dans le but d'étudier les affinités entre polymères et substrats ligno-cellulosiques (bois, cellulose). Nous avons pu voir que le bois est un substrat complexe tant au niveau chimique que structural, dont la diversité dépend de nombreux paramètres (nature, espèce, environnement...). Les constituants principaux du bois sont la cellulose ($\approx 50\%$), les hémicelluloses ($\approx 25\%$) et la lignine ($\approx 25\%$).

Les polysaccharides ont une forte affinité pour la cellulose, car leur composition chimique est proche. La littérature indique cependant de fortes différences d'adsorption entre les différents polysaccharides décrits. Ces disparités dépendent à la fois de la cellulose (nature, charge surfacique, surface spécifique, etc), des polysaccharides adsorbés (nature, masse molaire, etc), mais aussi des conditions d'adsorption (concentration, température, pH...). De manière générale, une augmentation de la masse molaire du polymère, de sa concentration ou de la température du milieu réactionnel induit une meilleure efficacité d'adsorption. Dans le cas du substrat, c'est avant tout sa surface spécifique qui est déterminante sur l'efficacité d'adsorption de polymères neutres.

Le rôle majeur de deux types d'interactions ressort de ces études. Les liaisons hydrogène sont les interactions souvent majoritaires, car créées entre les différents groupements hydroxyle présents sur les polysaccharides et la cellulose. De manière plus surprenante, les interactions hydrophobes semblent aussi jouer un rôle prépondérant sur l'adsorption des polysaccharides (en particulier du xyloglucane) sur la cellulose.

Les interactions électrostatiques sont négligeables avec les polysaccharides neutres, mais deviennent prédominantes lorsque l'on utilise des polysaccharides chargés naturellement (ex : chitosane) ou après modification (ex : CMC) sur des substrats chargés également. L'adsorption devient alors principalement liée à la force des liaisons ioniques.

L'étude des interactions avec des substrats ligno-cellulosiques ajoute un degré de complexité supplémentaire, notamment par une adsorption largement dépendante des caractéristiques physiques du matériau (porosité, surface spécifique). Toutefois, le nombre d'études portant sur l'adsorption de polysaccharides sur un matériau bois, dont la composition chimique n'a pas (ou peu) été modifiée, reste trop limité pour conclure précisément sur les interactions spécifiques avec chacune de ses composantes (cellulose, hémicelluloses,

lignines).

L'objectif de ce projet étant d'adsorber des polymères fonctionnels sur des panneaux de bois, les polysaccharides sont des polymères de choix en raison de leur excellente affinité pour le bois. De plus, différentes méthodes analytiques ressortent pour quantifier l'adsorption des polysaccharides sur des substrats ligno-cellulosiques : QCM-D, colorimétrie, calorimétrie, chromatographie, etc. Dans le cadre de notre étude nous retiendrons le dosage colorimétrique pour sa simplicité de mise en œuvre et sa polyvalence (utilisable avec tous les polysaccharides). La QCM-D sera également employée, car elle permet d'observer directement les phénomènes d'adsorption ou de désorption. De plus, elle constitue la méthode analytique la plus décrite dans la littérature et permettra la comparaison avec nos systèmes.

Bibliographie

- [1] Bachman S. *State of the world's plants*. Royal Botanic Gardens, Kew (2016).
- [2] Butterfield B. *Three-dimensional structure of wood : an ultrastructural approach*. Springer Science & Business Media (2012).
- [3] Cave I. "The anisotropic elasticity of the plant cell wall." *Wood science and technology*, 2 , 268–278 (1968).
- [4] "Department of Energy Genome Programs, Image gallery."
- [5] Huang C.-L., Lindström H., Nakada R. & Ralston J. "Cell wall structure and wood properties determined by acoustics—a selective review." *Holz als Roh-und Werkstoff*, 61 , 321–335 (2003).
- [6] Ono Y., Saito T. & Isogai A. "Branched structures of softwood celluloses : proof based on size-exclusion chromatography and multi-angle laser-light scattering." vol., of 1251, pages 151–169 (2017).
- [7] Bjorkman A. "Lignin and lignin-carbohydrate complexes." *Industrial & Engineering Chemistry*, 49 , 1395–1398 (1957).
- [8] Yue P.-P., Hu Y.-J., Fu G.-Q., Sun C.-X., Li M.-F., Peng F. & Sun R.-C. "Structural Differences between the Lignin-Carbohydrate Complexes (LCCs) from 2-and 24-Month-Old Bamboo (*Neosinocalamus affinis*)." *International journal of molecular sciences*, 19 , 1 (2017).
- [9] Rowell R. M. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition*. CRC Press (2012).
- [10] Habibi Y., Lucia L. A. & Rojas O. J. "Cellulose Nanocrystals : Chemistry, Self-Assembly, and Applications." *Chemical Reviews*, 110 , 3479–3500 (2010).
- [11] Andersson S., Serimaa R., Paakkari T., Saranpää P. & Pesonen E. "Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (*Picea abies*)." *Journal of Wood Science*, 49 , 531–537 (2003).
- [12] Xi J., Du W. & Zhong L. "Probing the interaction between cellulose and cellulase with a nanomechanical sensor." In *Cellulose-Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*. InTech (2013).
- [13] Mohan T., Hribernik S., Kargl R. & Stana-Kleinschek K. "Nanocellulosic materials in tissue engineering applications." In *Cellulose-Fundamental Aspects and Current Trends*. InTech (2015).

- [14] Tao F., Song H., Yang J. & Chou L. “Catalytic hydrolysis of cellulose into furans in MnCl_2 -ionic liquid system.” *Carbohydrate Polymers*, 85 , 363–368 (2011).
- [15] Šturcová A., Davies G. R. & Eichhorn S. J. “Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers.” *Biomacromolecules*, 6 , 1055–1061 (2005).
- [16] Bendahou A., Habibi Y., Kaddami H. & Dufresne A. “Physico-chemical characterization of palm from phoenix dactylifera–L, preparation of cellulose whiskers and natural rubber-based nanocomposites.” *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3 , 81–90 (2009).
- [17] Nishiyama Y., Sugiyama J., Chanzy H. & Langan P. “Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose $\text{I}\alpha$ from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction.” *Journal of the American Chemical Society*, 125, 14300–14306 (2003).
- [18] Nishiyama Y., Langan P. & Chanzy H. “Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose $\text{I}\beta$ from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction.” *Journal of the American Chemical Society*, 124, 9074–9082 (2002).
- [19] Kroon-Batenburg L., Bouma B. & Kroon J. “Stability of cellulose structures studied by MD simulations. Could mercerized cellulose II be parallel ?” *Macromolecules*, 29 , 5695–5699 (1996).
- [20] Duchemin B. “Mercerisation of cellulose in aqueous NaOH at low concentrations.” *Green Chemistry*, 17 , 3941–3947 (2015).
- [21] Newman R. H. “Simulation of X-ray diffractograms relevant to the purported polymorphs cellulose IV_1 and IV_2 .” *Cellulose*, 15, 769–778 (2008).
- [22] Sjöström E. *Wood Chemistry - Chapter 4 : Lignin (Second Edition)*. Academic Press, San Diego (1993).
- [23] Sakagami H., Kushida T., Oizumi T., Nakashima H. & Makino T. “Distribution of lignin-carbohydrate complex in plant kingdom and its functionality as alternative medicine.” *Pharmacology & therapeutics*, 128 , 91–105 (2010).
- [24] Goring D. “The physical chemistry of lignin.” *Pure and applied chemistry*, 5 , 233–310 (1962).
- [25] Gindl W. “Comparing mechanical properties of normal and compression wood in Norway spruce : the role of lignin in compression parallel to the grain.” *Holzfor-schung*, 56 , 395–401 (2002).

- [26] Pilate G., Chabbert B., Cathala B., Yoshinaga A., Leplé J.-C., Laurans F., Lapierre C. & Ruel K. “Lignification and tension wood.” *Comptes rendus biologiques*, 327 , 889–901 (2004).
- [27] Ramage M. H., Burridge H., Busse-Wicher M., Fereday G., Reynolds T., Shah D. U., Wu G., Yu L., Fleming P., Densley-Tingley D., Allwood J., Dupree P., Linden P. F. & Scherman O. “The wood from the trees : The use of timber in construction.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 333–359 (2017).
- [28] Spalt H. “The fundamentals of water vapor sorption by wood.” *Forest Products Journal*, 8 , 288–295 (1958).
- [29] Woodston E. & Suchsland O. *Fiberboard Manufacturing Practices in the United States*. United States Department of Agriculture (1991).
- [30] Ross R. J. et al. “Wood handbook : Wood as an engineering material.” *USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, General Technical Report FPL-GTR-190, 2010 : 509 p. 1 v.*, 190 (2010).
- [31] Kollamnn F., Kuenzi E. & Stamm A. “Principles of wood science and technology II : Wood based materials.” *SpringerVerlag, Berlin*, pages 284–319 (1975).
- [32] Biermann C. *Handbook of Pulping and Paper Making*. Elsevier (1996).
- [33] United Nations. “Adoption of the Paris agreement” (2015).
- [34] Edgerton D. “Biographical dictionary of the history of technology.” *Medical History*, 41 , 108 (1997).
- [35] Garnier G., Wright J., Godbout L. & Yu L. “Wetting mechanism of alkyl ketene dimers on cellulose films.” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 145 , 153–165 (1998).
- [36] Roy D., Semsarilar M., Guthrie J. T. & Perrier S. “Cellulose modification by polymer grafting : a review.” *Chemical Society Reviews*, 38 , 2046–2064 (2009).
- [37] Klemm D., Heublein B., Fink H.-P. & Bohn A. “Cellulose : fascinating biopolymer and sustainable raw material.” *Angewandte Chemie International Edition*, 44 , 3358–3393 (2005).
- [38] Araujo A. C., Song Y., Lundeborg J., Stahl P. L. & Brumer III H. “Activated paper surfaces for the rapid hybridization of DNA through capillary transport.” *Analytical chemistry*, 84 , 3311–3317 (2012).

- [39] Li D., Zheng Q., Wang Y. & Chen H. “Combining surface topography with polymer chemistry : exploring new interfacial biological phenomena.” *Polymer chemistry*, 5 , 14–24 (2014).
- [40] Daly W. H., Iacono S. T., Jones R. W. et al. *Recent developments in cellulose grafting chemistry utilizing Barton ester intermediates and nitroxide mediation*. Macromolecular Symposia (2001).
- [41] Perrier S., Takolpuckdee P., Westwood J. & Lewis D. M. “Versatile Chain Transfer Agents for Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization to Synthesize Functional Polymeric Architectures.” *Macromolecules*, 37 , 2709–2717 (2004).
- [42] Roy D., Guthrie J. T. & Perrier S. “Graft polymerization : Grafting poly (styrene) from cellulose via reversible addition- fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization.” *Macromolecules*, 38 , 10363–10372 (2005).
- [43] Carlmark A. & Malmström E. “Atom transfer radical polymerization from cellulose fibers at ambient temperature.” *Journal of the American Chemical Society*, 124 , 900–901 (2002).
- [44] Chang C.-W. & Lu K.-T. “Epoxy acrylate UV/PU dual-cured wood coatings.” *Journal of applied polymer science*, 115 , 2197–2202 (2010).
- [45] Maurin V., Bessieres J., Croutxe-Barghorn C., Allonas X., Merlin A. & Masson E. “Wood coating by UV powders.” *Cellulose Chemistry and Technology*, 46 , 471–476 (2012).
- [46] Clough R. “High-energy radiation and polymers : A review of commercial processes and emerging applications.” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 185 , 8–33 (2001).
- [47] Gärdlund L., Norgren M., Wågberg L. & Marklund A. “The use of polyelectrolyte complexes (PEC) as strength additives for different pulps used for production of fine paper.” *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 22 , 210–216 (2007).
- [48] Himmel M. E., Ding S.-Y., Johnson D. K., Adney W. S., Nimlos M. R., Brady J. W. & Foust T. D. “Biomass recalcitrance : engineering plants and enzymes for biofuels production.” *Science*, 315 , 804–807 (2007).
- [49] Åkerholm M. & Salmén L. “Interactions between wood polymers studied by dynamic FT-IR spectroscopy.” *Polymer*, 42 , 963–969 (2001).

- [50] Zhang X., Yang W. & Blasiak W. “Modeling study of woody biomass : interactions of cellulose, hemicellulose, and lignin.” *Energy & Fuels*, 25 , 4786–4795 (2011).
- [51] Dammström S., Salmén L. & Gatenholm P. “On the interactions between cellulose and xylan, a biomimetic simulation of the hardwood cell wall.” *BioResources*, 4 , 3–14 (2008).
- [52] Joseleau J. & Ruel K. “Deposition of hemicelluloses and lignins during secondary wood cell wall assembly” (2005).
- [53] Merewether J. “A Lignin-Carbohydrate Complex in Wood A Review of the Literature.” *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 11 , 65–80 (1957).
- [54] Nimz H. H. *Wood-chemistry, ultrastructure, reactions*. Springer (1984).
- [55] Bosmans T. J., Stépán A. M., Toriz G., Renneckar S., Karabulut E., Wågberg L. & Gatenholm P. “Assembly of debranched xylan from solution and on nanocellulosic surfaces.” *Biomacromolecules*, 15 , 924–930 (2014).
- [56] Köhnke T., Pujolras C., Roubroeks J. P. & Gatenholm P. “The effect of barley husk arabinoxylan adsorption on the properties of cellulose fibres.” *Cellulose*, 15 , 537 (2008).
- [57] Winter H., Barakat A., Cathala B. & Saake B. “Preparation of arabinoxylan and its sorption on bacterial cellulose during cultivation.” *Macromolecular symposia*, 232, 74–84 (2005).
- [58] Benselfelt T., Cranston E. D., Ondaral S., Johansson E., Brumer H., Rutland M. W. & Wågberg L. “Adsorption of Xyloglucan onto Cellulose Surfaces of Different Morphologies : An Entropy-Driven Process.” *Biomacromolecules*, 17 , 2801–2811 (2016).
- [59] Dammak A., Quémener B., Bonnin E., Alvarado C., Bouchet B., Villares A., Moreau C. & Cathala B. “Exploring architecture of xyloglucan cellulose nanocrystal complexes through enzyme susceptibility at different adsorption regimes.” *Biomacromolecules*, 16 , 589–596 (2015).
- [60] Stiernstedt J., Brumer H., Zhou Q., Teeri T. T. & Rutland M. W. “Friction between cellulose surfaces and effect of xyloglucan adsorption.” *Biomacromolecules*, 7 , 2147–2153 (2006).
- [61] Villares A., Bizot H., Moreau C., Rolland-Sabaté A. & Cathala B. “Effect of xyloglucan molar mass on its assembly onto the cellulose surface and its enzymatic susceptibility.” *Carbohydrate polymers*, 157, 1105–1112 (2017).

- [62] Hayashi T., Takeda T., Ogawa K. & Mitsuishi Y. “Effects of the degree of polymerization on the binding of xyloglucans to cellulose.” *Plant and Cell Physiology*, 35 , 893–899 (1994).
- [63] Zhang Q., Brumer H., Ågren H. & Tu Y. “The adsorption of xyloglucan on cellulose : effects of explicit water and side chain variation.” *Carbohydrate research*, 346 , 2595–2602 (2011).
- [64] Zhao Z., Crespi V. H., Kubicki J. D., Cosgrove D. J. & Zhong L. “Molecular dynamics simulation study of xyloglucan adsorption on cellulose surfaces : effects of surface hydrophobicity and side-chain variation.” *Cellulose*, 21 , 1025–1039 (2014).
- [65] de Lima D. U. & Buckeridge M. S. “Interaction between cellulose and storage xyloglucans : the influence of the degree of galactosylation.” *Carbohydrate Polymers*, 46 , 157–163 (2001).
- [66] Hanus J. & Mazeau K. “The xyloglucan–cellulose assembly at the atomic scale.” *Biopolymers*, 82 , 59–73 (2006).
- [67] Lima D. U., Loh W. & Buckeridge M. S. “Xyloglucan–cellulose interaction depends on the sidechains and molecular weight of xyloglucan.” *Plant Physiology and Biochemistry*, 42 , 389–394 (2004).
- [68] Vincken J.-P., de Keizer A., Beldman G. & Voragen A. G. J. “Fractionation of xyloglucan fragments and their interaction with cellulose.” *Plant Physiology*, 108 , 1579–1585 (1995).
- [69] Chambat G., Karmous M., Costes M., Picard M. & Joseleau J.-P. “Variation of xyloglucan substitution pattern affects the sorption on celluloses with different degrees of crystallinity.” *Cellulose*, 12 , 117–125 (2005).
- [70] Lopez M., Bizot H., Chambat G., Marais M.-F., Zykwincka A., Ralet M.-C., Dri-guez H. & Buléon A. “Enthalpic Studies of Xyloglucan- Cellulose Interactions.” *Biomacromolecules*, 11 , 1417–1428 (2010).
- [71] Eronen P., Junka K., Laine J. & Österberg M. “Interaction between water soluble polysaccharides and native nanofibrillar cellulose thin films.” *BioResources*, 6 , 4200–4217 (2011).
- [72] Fry S. C. “The structure and functions of xyloglucan.” *Journal of Experimental Botany*, 40 , 1–11 (1989).

- [73] Kačuráková M., Smith A. C., Gidley M. J. & Wilson R. H. “Molecular interactions in bacterial cellulose composites studied by 1D FT-IR and dynamic 2D FT-IR spectroscopy.” *Carbohydrate Research*, 337 , 1145–1153 (2002).
- [74] Whitney S. E., Brigham J. E., Darke A. H., Reid J. G. & Gidley M. J. “Structural aspects of the interaction of mannan-based polysaccharides with bacterial cellulose.” *Carbohydrate Research*, 307 , 299–309 (1998).
- [75] Sauerbrey G. “Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung.” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 155 , 206–222 (1959).
- [76] Levy S., York W. S., Stuike-Prill R., Meyer B. & Staehelin L. A. “Simulations of the static and dynamic molecular conformations of xyloglucan. The role of the fucosylated sidechain in surface-specific sidechain folding.” *The Plant Journal*, 1 , 195–215 (1991).
- [77] Zemljič L. F., Stenius P., Laine J. & Stana-Kleinschek K. “Topochemical modification of cotton fibres with carboxymethyl cellulose.” *Cellulose*, 15 , 315–321 (2008).
- [78] Snyder P. W., Mecinović J., Moustakas D. T., Thomas S. W., Harder M., Mack E. T., Lockett M. R., Héroux A., Sherman W. & Whitesides G. M. “Mechanism of the hydrophobic effect in the biomolecular recognition of arylsulfonamides by carbonic anhydrase.” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 , 17889–17894 (2011).
- [79] Huque E. M. “The hydrophobic effect.” *J. Chem. Educ*, 66 , 581 (1989).
- [80] Ristić T., Mohan T., Kargl R., Hribernik S., Doliška A., Stana-Kleinschek K. & Fras L. “A study on the interaction of cationized chitosan with cellulose surfaces.” *Cellulose*, pages 1–11 (2014).
- [81] Mohan T., Findenig G., Höllbacher S., Cerny C., Ristić T., Kargl R., Spirk S., Maver U., Stana-Kleinschek K. & Ribitsch V. “Interaction and Enrichment of Protein on Cationic Polysaccharide Surfaces.” *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* (2014).
- [82] Filpponen I., Kontturi E., Nummelin S., Rosilo H., Kolehmainen E., Ikkala O. & Laine J. “Generic method for modular surface modification of cellulosic materials in aqueous medium by sequential "click" reaction and adsorption.” *Biomacromolecules*, 13 , 736–742 (2012).

- [83] Orelma H., Teerinen T., Johansson L.-S., Holappa S. & Laine J. “CMC-modified cellulose biointerface for antibody conjugation.” *Biomacromolecules*, 13 , 1051–1058 (2012).
- [84] Parikka K., Leppänen A.-S., Xu C., Pitkänen L., Eronen P., Österberg M., Brumer H., Willför S. & Tenkanen M. “Functional and anionic cellulose-interacting polymers by selective chemo-enzymatic carboxylation of galactose-containing polysaccharides.” *Biomacromolecules*, 13 , 2418–2428 (2012).
- [85] Littunen K., Kilpeläinen P., Junka K., Sipponen M., Master E. R. & Seppälä J. “Effect of xylan structure on reactivity in graft copolymerization and subsequent binding to cellulose.” *Biomacromolecules*, 16 , 1102–1111 (2015).
- [86] Zhou Q., Greffe L., Baumann M. J., Malmström E., Teeri T. T. & Brumer H. “Use of xyloglucan as a molecular anchor for the elaboration of polymers from cellulose surfaces : a general route for the design of biocomposites.” *Macromolecules*, 38 , 3547–3549 (2005).
- [87] Teeri T. T., Brumer III H., Daniel G. & Gatenholm P. “Biomimetic engineering of cellulose-based materials.” *TRENDS in Biotechnology*, 25 , 299–306 (2007).
- [88] Zhou Q., Rutland M., Teeri T. & Brumer H. “Xyloglucan in cellulose modification.” *Cellulose*, 14 , 625–641 (2007).
- [89] Bodin A., Ahrenstedt L., Fink H., Brumer H., Risberg B. & Gatenholm P. “Modification of nanocellulose with a xyloglucan–RGD conjugate enhances adhesion and proliferation of endothelial cells : implications for tissue engineering.” *Biomacromolecules*, 8 , 3697–3704 (2007).
- [90] Brumer H., Zhou Q., Baumann M. J., Carlsson K. & Teeri T. T. “Activation of Crystalline Cellulose Surfaces through the Chemoenzymatic Modification of Xyloglucan.” *Journal of the American Chemical Society*, 126 , 5715–5721 (2004).
- [91] Ahola S., Myllytie P., Österberg M., Teerinen T. & Laine J. “Effect of polymer adsorption on cellulose nanofibril water binding capacity and aggregation.” *BioResources*, 3 , 1315–1328 (2008).
- [92] Xu C., Spadiut O., Araújo A. C., Nakhai A. & Brumer H. “Chemo-enzymatic Assembly of Clickable Cellulose Surfaces via Multivalent Polysaccharides.” *ChemSusChem*, 5 , 661–665 (2012).
- [93] Lee S. H., Lee H. L. & Youn H. J. “Adsorption and viscoelastic properties of cationic xylan on cellulose film using QCM-D.” *Cellulose*, 21 , 1251–1260 (2014).

- [94] Zhou Q., Baumann M. J., Brumer H. & Teeri T. T. “The influence of surface chemical composition on the adsorption of xyloglucan to chemical and mechanical pulps.” *Carbohydrate polymers*, 63 , 449–458 (2006).
- [95] Zhou Q., Baumann M. J., Piispanen P. S., Teeri T. T. & Brumer H. “Xyloglucan and xyloglucan endo-transglycosylases (XET) : Tools for ex vivo cellulose surface modification.” *Biocatalysis and Biotransformation*, 24 , 107–120 (2006).
- [96] Bratskaya S., Schwarz S., Petzold G., Liebert T. & Heinze T. “Cationic starches of high degree of functionalization : 12. Modification of cellulose fibers toward high filler technology in papermaking.” *Industrial & engineering chemistry research*, 45 , 7374–7379 (2006).
- [97] Guan Y., Qian L., Xiao H., Zheng A. & He B. “Synthesis of a novel antimicrobial-modified starch and its adsorption on cellulose fibers : part II—adsorption behaviors of cationic starch on cellulose fibers.” *Cellulose*, 15 , 619–629 (2008).
- [98] Matsushita Y., Suzuki A., Sekiguchi T., Saito K., Imai T. & Fukushima K. “Mapping of the cationic starch adsorbed on pulp fibers by ToF-SIMS.” *Applied Surface Science*, 255 , 1022–1024 (2008).
- [99] Eriksson M., Pettersson G. & Wågberg L. “Application of polymeric multilayers of starch onto wood fibres to enhance strength properties of paper.” *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 20 , 270–275 (2005).
- [100] Vega B., Wondraczek H., Zarth C. S. P., Heikkilä E., Fardim P. & Heinze T. “Charge-Directed Fiber Surface Modification by Molecular Assemblies of Functional Polysaccharides.” *Langmuir*, 29 , 13388–13395 (2013).
- [101] Blomstedt M., Mitikka-Eklund M., Vuorinen T. et al. “Simplified modification of bleached softwood pulp with carboxymethyl cellulose.” *Appita Journal*, 60 , 309 (2007).
- [102] Blomstedt M., Kontturi E. & Vuorinen T. “Optimising CMC sorption in order to improve tensile stiffness of hardwood pulp sheets.” *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 22 , 336 (2007).
- [103] Blomstedt M. & Vuorinen T. “Modification of softwood kraft pulp with carboxymethyl cellulose and cationic surfactants.” *Journal of Wood Science*, 53 , 223–228 (2007).

- [104] Ankerfors M., Duker E. & Lindström T. “Topo-chemical modification of fibres by grafting of carboxymethyl cellulose in pilot scale.” *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 28 , 6 (2013).
- [105] Liimatainen H., Haavisto S., Haapala A. & Niinimäki J. “Influence of adsorbed and dissolved carboxymethyl cellulose on fibre suspension dispersing, dewaterability, and fines retention.” *BioResources*, 4 , 321–340 (2009).
- [106] Laine J., Lindstrom T., Bremberg C. & Glad-Nordmark G. “Studies on topochemical modification of cellulosic fibres-Part 4. Toposelectivity of carboxymethylation and its effects on the swelling of fibres.” *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 18 , 316–324 (2003).
- [107] Enarsson L.-E., Wågberg L., Carlén J. & Ottosson N. “Tailoring the chemistry of polyelectrolytes to control their adsorption on cellulosic surfaces.” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 340 , 135–142 (2009).
- [108] Köhnke T., Lund K., Brelid H. & Westman G. “Kraft pulp hornification : A closer look at the preventive effect gained by glucuronoxylan adsorption.” *Carbohydrate Polymers*, 81 , 226–233 (2010).
- [109] Silva T. C. F., Colodette J. L., Lucia L. A., Oliveira R. C. d., Oliveira F. N. & Silva L. H. M. “Adsorption of chemically modified xylans on eucalyptus pulp and its effect on the pulp physical properties.” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 , 1138–1145 (2010).
- [110] Schwikal K., Heinze T., Saake B., Puls J., Kaya A. & Esker A. R. “Properties of spruce sulfite pulp and birch kraft pulp after sorption of cationic birch xylan.” *Cellulose*, 18 , 727–737 (2011).
- [111] Köhnke T., Brelid H. & Westman G. “Adsorption of cationized barley husk xylan on kraft pulp fibres : influence of degree of cationization on adsorption characteristics.” *Cellulose*, 16 , 1109–1121 (2009).
- [112] Horvath A. T., Horvath A. E., Lindström T. & Wågberg L. “Adsorption of low charge density polyelectrolytes to an oppositely charged porous substrate.” *Langmuir*, 24 , 6585–6594 (2008).
- [113] Horvath A. T., Horvath A. E., Lindström T. & Wågberg L. “Adsorption of highly charged polyelectrolytes onto an oppositely charged porous substrate.” *Langmuir*, 24 , 7857–7866 (2008).

- [114] Shirazi M., van de Ven T. G. & Garnier G. “Adsorption of modified starches on pulp fibers.” *Langmuir*, 19 , 10835–10842 (2003).
- [115] Laine J., Lindstrom T., Nordmark G. G. & Risinger G. “Studies on topochemical modification of cellulosic fibres Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres.” *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 15 , 520–526 (2000).
- [116] Wågberg L. & Kolar K. “Adsorption of cationic starch on fibres from mechanical pulps.” *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 100 , 984–993 (1996).
- [117] Sang Y., Mcquaid M. & Englezos P. “Pre-flocculation of precipitated calcium carbonate filler by cationic starch for highly filled mechanical grade paper.” *BioResources*, 7 (2012).
- [118] Hannuksela T., Fardim P. & Holmbom B. “Sorptions of spruce O-acetylated galactoglucomannans onto different pulp fibres.” *Cellulose*, 10 , 317–324 (2003).
- [119] Mutjé P., Pèlach M., Vilaseca F., García J. & Jiménez L. “A comparative study of the effect of refining on organosolv pulp from olive trimmings and kraft pulp from eucalyptus wood.” *Bioresource Technology*, 96 , 1125–1129 (2005).
- [120] Pal S., Mal D. & Singh R. “Cationic starch : an effective flocculating agent.” *Carbohydrate Polymers*, 59 , 417–423 (2005).
- [121] Taggart T., Schuster M. & Schellhamer A. “Papermaking using cationic starch and naturally anionic polysacchride gums” (1992). US Patent 5,104,487.
- [122] Gärdlund L., Wågberg L. & Gernandt R. “Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres.” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 218 , 137–149 (2003).
- [123] Laine C., Harlin A., Hartman J., Hyvärinen S., Kammiovirta K., Krogerus B., Pajari H., Rautkoski H., Setälä H., Sievänen J. et al. “Hydroxyalkylated xylans—Their synthesis and application in coatings for packaging and paper.” *Industrial crops and products*, 44, 692–704 (2013).
- [124] Fink H., Ahrenstedt L., Bodin A., Brumer H., Gatenholm P., Krettek A. & Risberg B. “Bacterial cellulose modified with xyloglucan bearing the adhesion peptide RGD promotes endothelial cell adhesion and metabolism - a promising modification for vascular grafts.” *Journal of tissue engineering and regenerative medicine*, 5, 454–63 (2011).

Chapitre II

Étude de l'adsorption de polymères sur substrats cellulosiques

Introduction	89
1 Méthodologie	91
1.1 Choix des substrats	91
1.2 Choix des polymères pour l'adsorption	92
1.2.1 Xyloglucane	92
1.2.2 Arabinoxylane	93
1.2.3 Dextrane	94
1.2.4 Guar	94
1.2.5 Carboxyméthyl cellulose	95
2 Adsorption des polysaccharides (ou dérivés)	97
2.1 Adsorption par immersion sur papier Whatman	97
2.1.1 Procédé d'adsorption par immersion	97
2.1.2 Quantification de l'adsorption	98
2.1.3 Cinétique d'adsorption	101
2.1.4 Influence de la masse molaire et de la nature du polymère	102
2.2 Adsorption par immersion sur fibres de cellulose	103
2.2.1 Procédé d'adsorption et quantification	103
2.2.2 Cinétique d'adsorption du xyloglucane	103
2.2.3 Influence du pH et de la force ionique dans le cas de l'adsorption de la CMC	104
2.2.4 Comparaison de l'adsorption des différents polysaccharides (ou dé- rivés) sur papier Whatman et fibres de cellulose	106
2.3 Adsorption par pulvérisation	107
2.3.1 Méthode de pulvérisation	107
2.3.2 Lavage du substrat	108
2.3.3 Influence de la concentration	109
2.3.4 Étude de la saturation du substrat	110
2.3.5 Influence de la nature du polysaccharide (ou de son dérivé)	112
3 Influence de la nature du substrat sur l'adsorption	115
3.1 Adsorption sur fibres de bois	115
3.1.1 Formettes de fibres pressées	115
3.1.2 Formettes de fibres non pressées	117
3.2 Adsorption sur panneaux de bois	117
Conclusion	119

Introduction

Comme expliqué dans le chapitre précédent, les interactions entre la cellulose et certains polymères sont nombreuses et complexes. Dans le cas de l'utilisation de polysaccharides ou de ses dérivés, le rôle des liaisons hydrogène et des interactions hydrophobes est primordial. Néanmoins, les forces de Van der Waals et les liaisons ioniques peuvent également intervenir lors du processus d'interactions.

Néanmoins, avec des substrats cellulosiques plus complexes, par exemple les fibres de bois avec ou sans lignine, il n'est pas possible de prévoir avec certitude l'affinité des polysaccharides sur ces substrats. C'est pourquoi dans le cadre de cette étude, différents polysaccharides sont adsorbés sur des substrats (ligno-)cellulosiques de plus en plus complexes afin d'étudier leurs affinités.

Cinq types de polysaccharides (ou dérivés) ont été choisis en fonction de leur capacité d'adsorption sur la cellulose (voir chapitre I) et de leur disponibilité à l'échelle industrielle :

- La carboxyméthylcellulose (CMC)
- L'arabinoxylane
- Le xyloglucane (XG)
- Le galactomannane
- Le dextrane

Ce chapitre est donc centré sur l'étude de l'adsorption en milieu aqueux de ces cinq polymères sur différents substrats cellulosiques. Dans une première étape, nous définissons les protocoles d'adsorption et sa quantification. Il est primordial d'aboutir à un protocole d'adsorption qui soit proche des conditions industrielles.

Ce chapitre se divise en trois parties, afin de mieux appréhender les interactions entre substrat et polymères.

Dans un premier temps, nous présentons les différents polymères testés ainsi que les méthodes utilisées pour discriminer et quantifier leur adsorption sur substrat cellulósique.

Il s'agit ensuite d'étudier l'adsorption des polymères sélectionnés sur un substrat modèle : la cellulose pure (Papier Whatman N°1) qui constitue la composante principale des panneaux de bois. Cette étape préliminaire permet ainsi de sélectionner les polymères les plus adaptés pour ce projet. À cet effet, les différents paramètres pouvant influencer l'adsorption sont étudiés (température, masse molaire, pH, concentration, etc).

Enfin, l'étude de l'adsorption sur des substrats ligno-cellulosiques de complexité croissante (fibres de bois, puis panneaux encollés) permet de déterminer l'influence de la présence d'hémicellulose et de lignine sur l'adsorption des polymères sélectionnés.

1. Méthodologie

Un des objectifs de cette thèse est de physisorber un polymère sur un panneau de bois. Le chapitre I a permis d'identifier la nature des interactions mises en jeu dans le cadre d'une adsorption sur substrat cellulosique (liaisons hydrogène, liaisons ioniques, interactions hydrophobes...). Ces interactions dépendent des substrats : cellulose (nanocristalline, amorphe, régénérée...) ou fibres de bois (taux de lignines, type de bois...), mais aussi des polymères assurant l'adsorption et dont les propriétés sont extrêmement variables (origine, nature, charge, masse molaire, ramification...).

1.1 Choix des substrats

Le choix des substrats est justifié par rapport à l'objectif final de ce travail de thèse : l'adsorption sur panneaux de bois. Néanmoins, l'étude de l'adsorption s'est tout d'abord portée sur des substrats modèles comme la cellulose, puis sur des fibres de bois seules et enfin sur des panneaux encollés.

Papier Whatman

Le papier Whatman a été utilisé comme substrat cellulosique modèle, car c'est un substrat purement cellulosique, faiblement chargé, disponible commercialement et sous forme de papier (contrairement aux nanocristaux de cellulose) dont la surface est assez plane pour effectuer certaines caractérisations (Microscopie Raman confocale). De plus, l'adsorption sur ce type de substrat est décrite dans la littérature.

Formettes de bois

Le substrat ligno-cellulosique choisi est constitué d'un seul type de fibres de bois de pins maritimes (fournies par l'institut technologique FCBA) afin de ne pas créer de variabilité au niveau de sa composition chimique. Ces fibres ont été ensuite mises sous forme de formettes sans ajout d'additif supplémentaire (pas de colle). Enfin une partie de ces formettes ont été pressées à 200 °C sous 30 bars pendant 3 minutes pour simuler le traitement thermique subi par les panneaux de bois.

Panneaux de bois

Le substrat le plus proche des panneaux industriels est constitué de fibres de bois encollées (≈ 8 wt% de colles urée/formol) puis pressées à 200 °C sous 30 bars pendant

3 minutes. C'est un panneau de type MDF (Medium Density Fibers), dont la différence avec les panneaux industriels est l'absence d'additifs (cire, huile, etc).

1.2 Choix des polymères pour l'adsorption

L'étude de l'adsorption sur substrats ligno-cellulosiques a été réalisée sur cinq types de polysaccharide ou dérivés, dont les caractéristiques (origine, masse molaire, pureté, température de dégradation à 20 % de perte de masse, taux d'humidité) sont décrites dans l'Annexe B).

1.2.1 Xyloglucane

Le xyloglucane (XG) est issu des graines de Tamarin. Le xyloglucane est un polysaccharide à structure ramifiée dont la chaîne principale est constituée d'unités glucose liées en $\beta(1 \rightarrow 4)$ et dont les ramifications sont principalement composées d'unités xylose liées en $\alpha(1 \rightarrow 6)$ et d'unités galactose liées en $\beta(1 \rightarrow 2)$ au xylose (Figure II.1). Plus rarement, il est possible d'avoir un motif fucose en $\alpha(1 \rightarrow 2)$ sur le galactose.

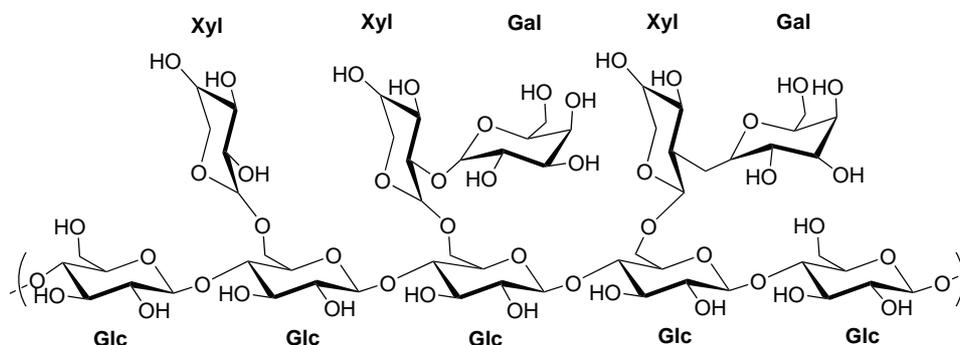


Figure II.1 – Exemple de représentation du xyloglucane (Glc : Glucose, Xyl : Xylose, Gal : Galactose)

C'est le principal polysaccharide décrit dans la littérature du fait de son excellente affinité pour la cellulose ou le bois (voir Chapitre I). De plus, il est soluble dans l'eau (quel que soit le pH) et le DMSO.

Notre étude avec ce polysaccharide a été réalisée à partir d'un produit commercialisé par Megazyme® pur à ≈ 95 wt% dont la masse molaire mesurée par SEC est de 795 000 g/mol. Les proportions de chaque motif données par le fournisseur sont : Glucose 49 wt%, Xylose 31 wt%, Galactose 17 wt% et 3 wt% d'autres sucres.

Il n'a pas été possible de trouver une masse molaire plus faible commercialement disponible.

Nous avons également étudié une poudre de tamarin. Cette poudre est commerciale, mais contient majoritairement des protéines, des chaînes aliphatiques, des fibres et seulement $\approx 30\%$ molaire de XG.

1.2.2 Arabinoxylane

Suivant son origine, l'arabinoxylane (nommé xylane par la suite) peut être neutre ou anionique dû à la présence de motif acide glucuronique (fonction carboxylate). Néanmoins, les xylanes portant ce type de groupement sont issus du bois. Dans notre cas, le xylane testé est neutre, car obtenu à partir de blé (Figure II.2). C'est un polysaccharide constitué majoritairement d'unités xylose liées en $\beta(1 \rightarrow 4)$ et substituées par des unités arabinose en $\alpha(1 \rightarrow 3)$.

Ces xylanes sont aisément solubles dans l'eau. Au moment où ont été réalisés ces travaux, il n'était pas possible de trouver commercialement des xylanes anioniques.

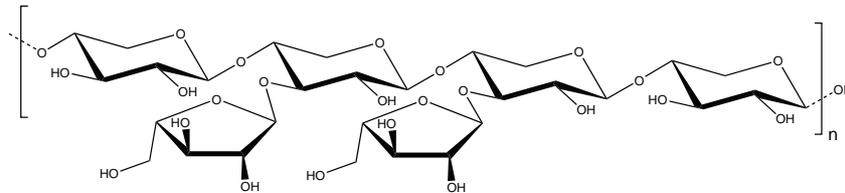


Figure II.2 – Exemple de représentation du xylane

Les xylanes sont présents dans la paroi cellulaire du bois et leurs interactions avec la cellulose et la lignine dépendent de leurs motifs (degré de branchement, quantité d'acide glucuronique)¹. Il est donc intéressant d'analyser la capacité de ce polysaccharide à s'adsorber sur les substrats ligno-cellulosiques.

Nous avons pu voir dans le chapitre précédent que la masse molaire avait une influence sur l'adsorption. Deux xylanes de compositions similaires (ici 62 wt% de xylose et 38 wt% d'arabinose), mais de masses molaires sensiblement différentes ont donc été sélectionnés ($\overline{M}_w = 56\,700$ et $323\,000$ g/mol, données fournisseur). Cependant, il s'avère qu'après l'analyse des deux masses molaires par SEC aqueuse (triple détection), les masses mesurées sont respectivement égales à $274\,000$ et $333\,000$ g/mol, deux masses qui sont finalement assez proches.

1.2.3 Dextrane

Le dextrane est un polymère constitué d'unités D-glucose liées par des liaisons de type $\alpha(1 \rightarrow 6)$ ramifié via des liaisons en $\alpha(1 \rightarrow 2)$, $\alpha(1 \rightarrow 3)$ ou $\alpha(1 \rightarrow 4)$ (Figure II.3). Il est produit à partir de certaines bactéries.

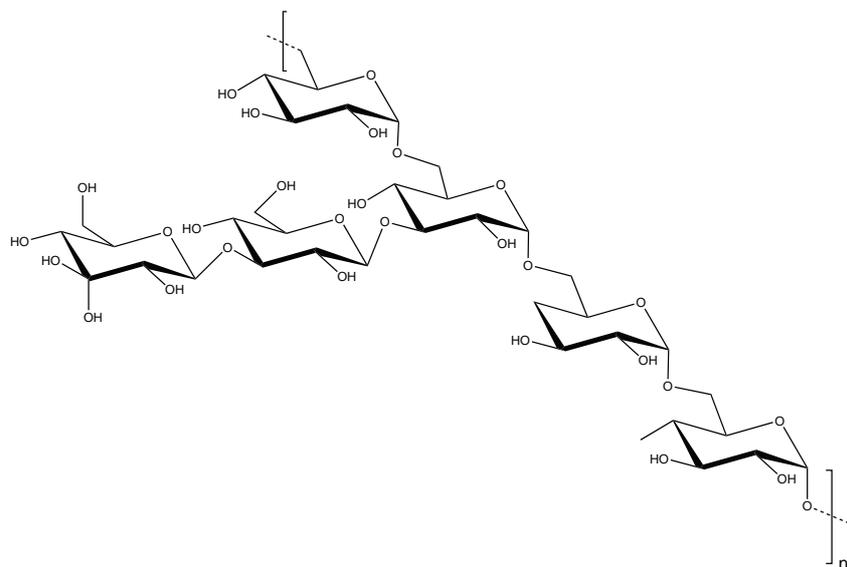


Figure II.3 – Exemple de représentation du dextrane

C'est un polysaccharide disponible commercialement et peu coûteux. Il est soluble dans l'eau et dans certains solvants polaires aprotiques (DMSO par exemple). Dans cette étude, le dextrane est issu de *Leuconostoc spp.* et sa masse molaire (\overline{M}_w) est égale à 100 000 g/mol (donnée fournisseur).

1.2.4 Guar

Le guar ou gomme de guar est un galactomannane composé d'une chaîne d'unités mannose liées en $\alpha(1 \rightarrow 4)$ et de motifs D-galactose branchés en $\alpha(1 \rightarrow 6)$ ^a (Figure II.4). Il est notamment extrait des graines de *Cyamopsis Tetragonoloba*. Le guar est peu soluble dans l'eau et a plutôt tendance à former une dispersion en milieu aqueux.

a. Le rapport mannose sur glucose définit le guar.

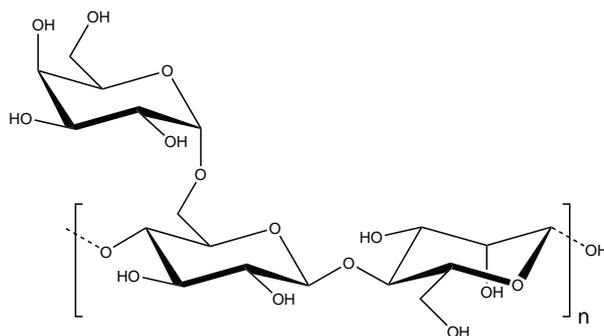


Figure II.4 – Exemple de représentation du guar

Le guar utilisé est le Meyprodor®50 de Danisco dont la masse molaire (\overline{M}_w) est égale à 900 000 g/mol. Les galactomannanes sont régulièrement décrits dans la littérature comme ayant une bonne affinité pour la cellulose²⁻⁴.

1.2.5 Carboxyméthyl cellulose

La carboxyméthyl cellulose (CMC) est obtenue par réaction d'éthérisation de la cellulose en présence d'acide chloro-acétique (Figure II.5). La substitution conduit à un dérivé anionique soluble dans l'eau.

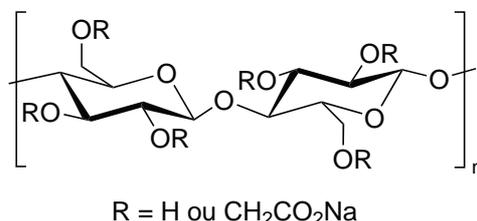


Figure II.5 – Représentation de la carboxyméthyl cellulose

Il existe une grande variété de CMC commerciales dont les masses molaires et les degrés de substitution en groupement acide diffèrent. Dans le cadre de ces travaux, un DS de 0,7 et deux masses molaires ($\overline{M}_w = 90\ 000$ et $250\ 000$ g/mol, données fournisseurs) ont été choisis.

C'est le seul polymère dérivé de polysaccharide de cette étude et c'est un polyanion ($pK_{aCOOH} = 4-5$)^{5,6} dont le taux de charge dépend du pH de la solution et de sa concentration en sel ionique. D'autres polysaccharides naturellement ioniques n'ont pas été retenus (xylane issu du hêtre ou chitosane par exemple), car indisponibles, chers ou trop peu décrits dans la littérature.

Il est intéressant de noter que tous les polymères décrits précédemment sont insolubles dans les solvants organiques tels que l'acétone, l'isopropanol ou l'éthanol. Ces solvants pourront donc être utilisés pour la purification en cas de modification chimique.

2. Adsorption des polysaccharides (ou dérivés)

L'adsorption des polymères sélectionnés a été évaluée sur trois types de substrats ligno-cellulosiques : papier Whatman (cellulose pure), fibres de bois et panneaux de bois encollés. Les objectifs de cette étude sont multiples. Comme nous avons pu le voir dans le Chapitre I, les paramètres jouant un rôle sur l'adsorption sont nombreux (concentration, masse molaire, substrat...). Il s'agit donc d'étudier les paramètres d'adsorption tout en gardant à l'esprit que la méthode d'adsorption doit être compatible avec un procédé industriel.

Le dépôt des différents polymères et dérivés a été effectué par deux méthodes : 1) l'immersion du substrat dans une solution aqueuse contenant le polymère ou 2) la pulvérisation d'une solution de polymère sur le substrat.

2.1 Adsorption par immersion sur papier Whatman

2.1.1 Procédé d'adsorption par immersion

La méthode d'immersion est utilisée sur le papier Whatman pour sa simplicité de mise en œuvre ainsi que pour la possibilité de faire varier certains paramètres tels que le pH ou la température. Ce procédé est décrit sur la Figure II.6.

Tout d'abord, le polymère est solubilisé et adsorbé en phase aqueuse à 0,1 g/L à une température de 60 °C, pour faciliter sa solubilisation et car il est aussi décrit par Lopez

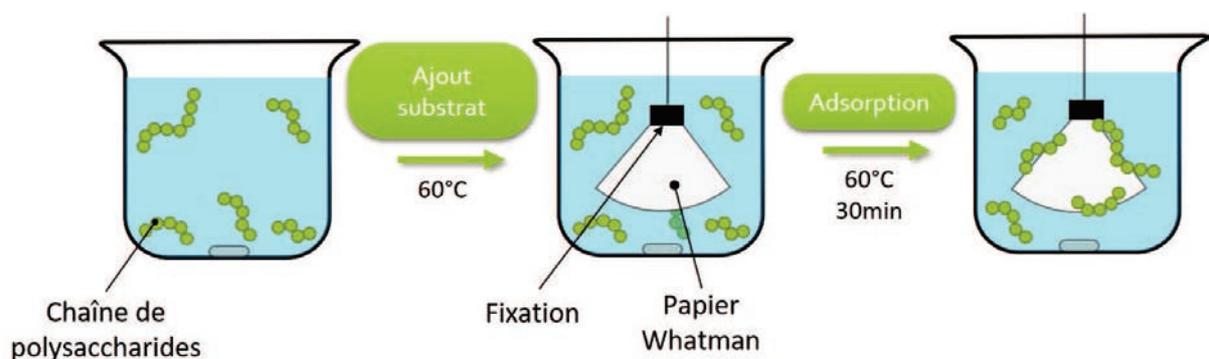


Figure II.6 – Schéma général de l'adsorption par immersion de polymères sur papier Whatman

et al.⁷ qu'une augmentation de température favorise l'adsorption. Le papier Whatman ($m \approx 0,9$ g) est ensuite immergé dans cette solution et après un temps pouvant varier de 1 à 24 h, un volume de solution est prélevé et dosé en retour, afin de déterminer la quantité de polymères adsorbés sur (ou dans) le substrat.

2.1.2 Quantification de l'adsorption

La quantification est effectuée par dosage en retour des polysaccharides en solution. Une partie de la solution est prélevée puis dosée par colorimétrie au spectromètre UV/Vis. Une fois la concentration en polysaccharide de la phase aqueuse déterminée, il est aisé de connaître la masse adsorbée sur le substrat (sans lavage dans le cas de l'immersion) à partir de l'équation (1).

$$m_{\text{adsorbée}} = C_0 * V_{\text{aq}} - C_{\text{finale}} * V_{\text{aq}} \quad (1)$$

Avec C_0 la concentration massique initiale en polymère de la solution, C_{finale} la concentration massique finale en polymère de la solution, mesurée par spectrométrie UV/Vis et V_{aq} le volume de cette solution.

Méthode de Dubois

La méthode de Dubois⁸ est une méthode de choix (plus de 40 000 citations depuis sa parution) pour doser la quantité de polysaccharide présente dans une solution. Elle a été développée en 1956 et consiste en la réaction entre le polysaccharide en solution et un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4 60 % v/v) et de phénol (1 wt%). Dans un premier temps, les liaisons osidiques du polysaccharide sont hydrolysées. Dans un second temps, les monosaccharides obtenus sont déshydratés par l'acide jusqu'à obtenir un dérivé de l'HydroxyMethyl Furfural (le mécanisme réactionnel est présenté dans l'Annexe C). Ce dérivé réagit ensuite avec le phénol pour former un complexe jaune stable dans le temps et facilement détectable par spectrométrie UV/VIS (Figure II.7).



Figure II.7 – Quantification du xyloglucane par la méthode de Dubois⁸

L'utilisation d'un spectromètre UV/Vis permet de calculer la concentration du polymère en solution avec une bonne précision, à partir de courbes de calibration. À titre

d'exemple, la courbe d'étalonnage obtenue à partir du xyloglucane ($\overline{M}_w = 795\,000$ g/mol) est donnée sur la Figure II.8 :

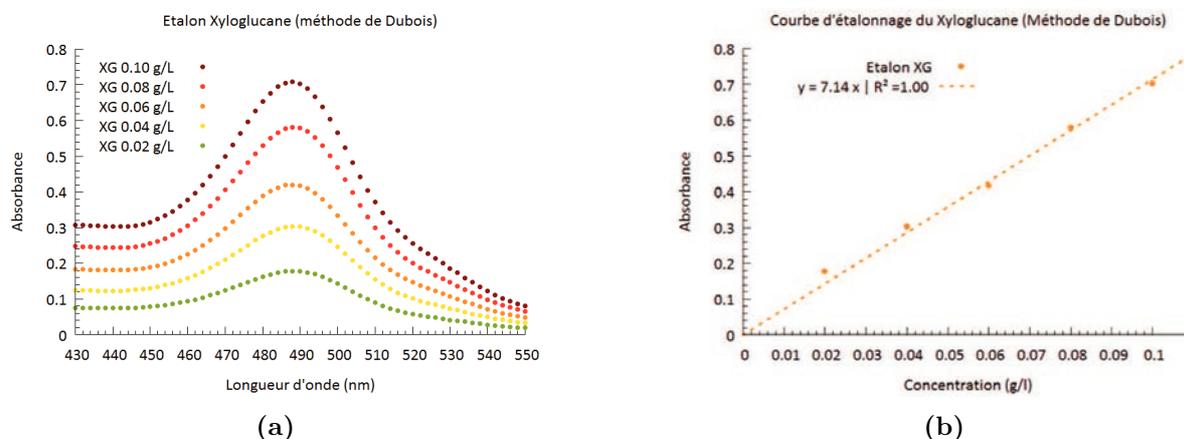


Figure II.8 – Méthode de Dubois⁸ : a) Absorbance des étalons (0,02 à 0,10 g/L) de xyloglucane entre 430 et 550 nm. b) Courbe d'étalonnage du xyloglucane à $\lambda = 488$ nm

Le maximum d'absorbance est mesuré à ≈ 490 nm (Figure II.8a). Cette méthode est assez sensible puisqu'elle permet la détection de concentrations inférieures à 0,1 g/L. La courbe d'étalonnage qui en résulte est parfaitement linéaire ($R^2 = 1.00$ sur la Figure II.8b), indiquant que la méthode est robuste.

Néanmoins, l'utilisation de phénol est aujourd'hui assez controversée à cause de sa toxicité. Un simple contact cutané peut provoquer de vives brûlures mêmes à faible concentration et il est suspecté d'être cancérigène. De plus, la réaction nécessite un temps d'équilibre assez long d'environ 30 minutes.

Méthode d'Albalasmeh

Pour limiter les risques engendrés par la méthode de Dubois, Albalasmeh et al.⁹ ont récemment proposé une méthode dérivée. Celle-ci se base sur les travaux d'Itagaki¹⁰, qui a relevé que l'hydrolyse du glucose et de la cellulose par l'acide sulfurique génère une solution absorbant à 323 nm, liée à la formation de furfural en condition acide.

Par rapport à la méthode de Dubois, Albalasmeh et al.⁹ utilisent ainsi simplement de l'acide sulfurique (75 % v/v) pour quantifier les polysaccharides en solution.

Nous avons préparé des solutions étalons ($C = 0,02-0,10$ g/L) avec le xyloglucane ($\overline{M}_w = 795\,000$ g/mol) et construit la courbe d'étalonnage à température ambiante à partir de la méthode d'Albalasmeh (Figure II.9).

Dans le cas du xyloglucane, le maximum d'adsorption se situe aux alentours de 315 nm (Figure II.9a). La courbe d'étalonnage du xyloglucane (Figure II.9b) est parfaitement linéaire ($R^2 = 1$).

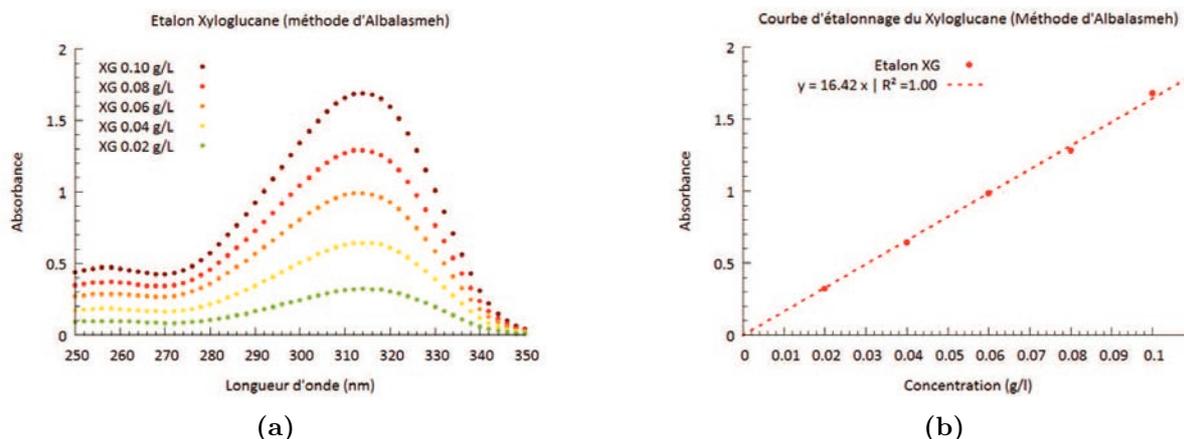


Figure II.9 – Méthode d'Albalasmeh⁹ : a) Absorbance des étalons de xyloglucane ($\bar{M}_w = 795\,000$ g/mol) entre 250 et 350 nm. b) Courbe d'étalonnage du xyloglucane à $\lambda = 314$ nm

Cette méthode semble être, de surcroît, également plus sensible. En effet, dans le cas du xyloglucane, la comparaison des pentes des courbes d'étalonnage donne 7,14 pour la méthode de Dubois, contre 16,42 pour celle d'Albalasmeh. À concentration équivalente, l'absorbance sera donc plus élevée avec la méthode d'Albalasmeh. Ce gain de précision est aussi confirmé par leur étude sur différents monosaccharides. De plus, le dérivé furfural formé est stable dans le temps, que la concentration initiale soit faible ou forte (Annexe D). Nous l'avons vérifié sur une durée d'une heure et l'absorbance n'a varié que de 1 %.

Pour toutes ces raisons, la méthode d'Albalasmeh a été retenue dans notre étude pour la quantification des polymères. Les courbes de calibration ont ainsi été établies pour tous les autres polysaccharides et dérivés avec cette méthode (Tableau II.1).

Tableau II.1 – Pente des courbes d'étalonnage des différents polysaccharides et dérivés

Polysaccharide et dérivé	Pente	R ²
XG (795 kDa)	16,4	1,00
CMC (106 kDa, DS 0,7)	9,3	0,95
CMC (312 kDa, DS 0,7)	9,2	1,00
Xylane (274 kDa)	9,3	0,98
Xylane (333 kDa)	9,9	0,95
Dextrane (100 kDa)	7,3	0,95
Guar (900 kDa)	7,9	0,85

La linéarité est excellente dans la grande majorité des cas, sauf pour le guar où elle est de 0,85. Cette valeur provient du fait que le guar est peu soluble dans l'eau, ce qui crée une incertitude plus élevée sur les valeurs mesurées.

2.1.3 Cinétique d'adsorption

Afin de mesurer les cinétiques d'adsorption des différents polysaccharides et dérivés, ces derniers sont dissouts durant une nuit dans une solution d'eau distillée ($V = 200$ mL, $C = 0,1$ g/L, pH 6) à 60 °C. La concentration utilisée permet d'avoir un maximum d'absorbance, aux alentours de 1, lors du dosage des polymères par spectrométrie UV/Vis. En outre, à cette concentration, les polymères testés se trouvent en régime dilué ($C < C^*$), sauf dans le cas du guar¹¹. Le substrat cellulósique est ensuite immergé dans la phase aqueuse.

Afin de quantifier l'adsorption, des aliquotes de la phase aqueuse sont prélevées à différents temps et sont dosées par la méthode d'Albalasmeh. Les résultats sont présentés sur la Figure II.10.

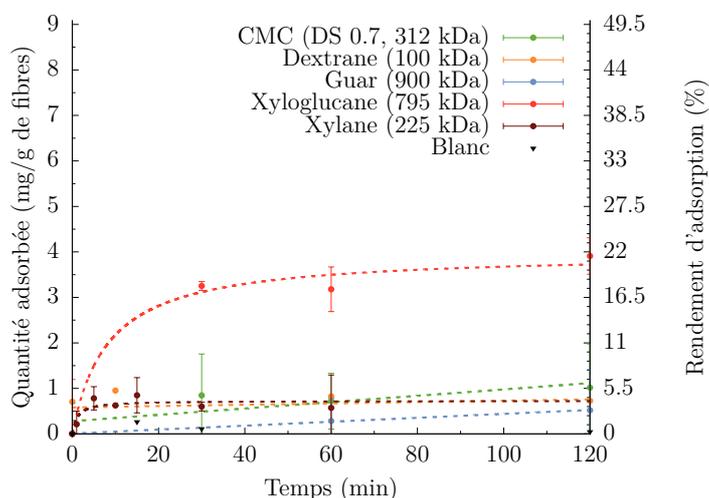


Figure II.10 – Adsorption de polymères ou dérivés (solution à 0,1 g/L) par immersion sur papier Whatman à 60 °C, pH 6

Quel que soit le polymère (sauf le xyloglucane), l'équilibre d'adsorption est atteint après seulement 20 min de contact avec le substrat. Une expérience "témoin" sans ajout de polymères a également été réalisée afin de confirmer que le substrat n'interférait pas dans la quantification de l'adsorption. Pour vérifier que l'état d'équilibre est atteint, l'adsorption a également été quantifiée après 2h et après 24 h d'immersion : aucune variation significative n'a été observée. Dans le cas du guar, les résultats sont plus approximatifs, car il est peu soluble dans l'eau et cela se reflète dans les grandes barres d'erreurs associées à son adsorption. Dans le cas du xylane, de la CMC et du dextrane, l'adsorption est légèrement supérieure (≈ 5 %).

L'adsorption du xyloglucane atteint un plateau après 1 h pour une valeur d'environ 20 % de la quantité initiale de XG introduite ($\approx 3,5$ mg/g de fibres). Par la suite, le temps d'adsorption a été fixé à une heure, afin d'atteindre un plateau d'adsorption avec tous les

polymères testés. Il semble que le xyloglucane ait une affinité plus élevée pour le papier Whatman par rapport aux autres polymères étudiés, ce qui est en accord avec l'excellente affinité du xyloglucane pour la cellulose au sein même des cellules des végétaux¹².

De plus, nos résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Eronen et al.³, qui mentionnent que la cinétique d'adsorption du XG est plus rapide et la quantité finale adsorbée plus élevée que celles de la CMC. Dans ce cas, les auteurs indiquent que la présence de groupements anioniques ($\text{pH} > \text{pKa}$) sur la CMC limite ses interactions avec la cellulose, car le substrat cellulosique est également légèrement anionique. Cependant, il est difficile de comparer les adsorptions d'un point de vue quantitatif, car elles ont été obtenues par QCM-D sur des nanocristaux de cellulose et les résultats sont donnés en masse surfacique.

2.1.4 Influence de la masse molaire et de la nature du polymère

Dans le but de déterminer si la longueur de chaîne des CMC (106 et 312 000 g/mol) et des xylanes (274 et 333 000 g/mol) a un impact sur l'adsorption, les résultats sont reportés sur la Figure II.11.

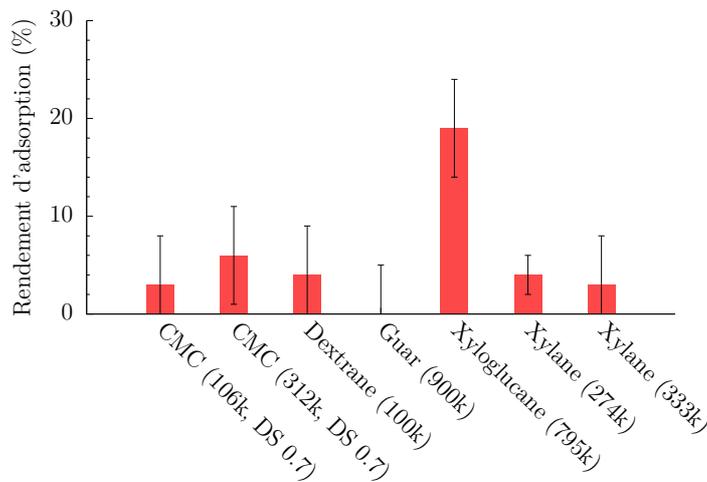


Figure II.11 – Adsorption des polysaccharides ou dérivés (solution à 0,1 g/L) par immersion (1 h) sur du papier Whatman à 60 °C, pH 6

Dans ces conditions (0,1 g/L, 60 °C, pH 6), l'adsorption des deux CMC et des deux xylanes étudiés est limitée et ne permet pas de déterminer si la masse molaire a réellement une influence sur l'adsorption, car l'adsorption est assez faible et les incertitudes trop grandes. Les masses molaires sont certainement trop proches pour observer une différence significative.

Cette méthode d'adsorption n'est donc pas complètement adaptée pour différencier l'affinité des polymères pour le papier Whatman. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers un autre procédé.

2.2 Adsorption par immersion sur fibres de cellulose

2.2.1 Procédé d'adsorption et quantification

Comme décrit dans la littérature¹³, un des moyens pour favoriser l'adsorption est d'augmenter l'accessibilité du substrat ou sa surface spécifique. C'est ce que nous avons réalisé avec le délitement du papier Whatman pendant une nuit à 60 °C sous agitation mécanique préalablement à sa mise en contact avec une solution de polymère (Figure II.12 page 103). Cela permet d'avoir des fibres de cellulose gonflées par la phase aqueuse et réparties de manière plus homogène dans la solution. Le polysaccharide ou son dérivé (présolubilisé) est ensuite ajouté à cette dispersion de fibres de cellulose. La quantification est réalisée par la méthode d'Albalasmeh, après avoir prélevé puis filtré 1 mL de solution.

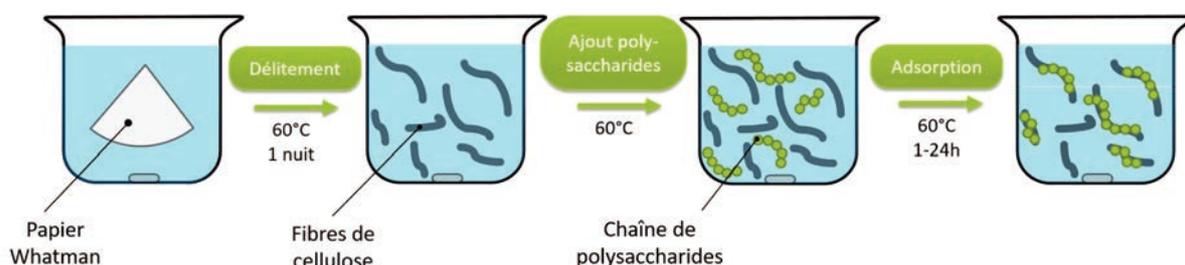


Figure II.12 – Schéma de l'adsorption par immersion de polymères sur fibres de cellulose

2.2.2 Cinétique d'adsorption du xyloglucane

Dans les essais précédents, seul le xyloglucane montrait une adsorption réellement significative. Nous avons donc choisi de comparer les cinétiques d'adsorption avec ce polysaccharide sur un papier Whatman délité ou non.

La Figure II.13 illustre parfaitement la différence entre ces deux substrats. L'adsorption du xyloglucane est de l'ordre de 50 % sur les fibres de cellulose, contre seulement 20 % sur le papier Whatman. En outre, l'adsorption est plus rapide, le maximum d'adsorption étant atteint après seulement 20 min de contact.

L'augmentation de l'accessibilité du substrat par la dispersion préalable des fibres de cellulose en phase aqueuse conduit donc à une amélioration de la cinétique et de l'efficacité d'adsorption, du moins dans le cas du xyloglucane.

La capacité du XG à s'adsorber sur la cellulose a été décrite par Hayashi et al.¹⁴ comme étant proportionnelle à la surface spécifique du substrat. Plus précisément, la littérature décrit majoritairement l'utilisation de nanocristaux de cellulose dont les surfaces spécifiques sont très élevées et les résultats d'adsorption exprimés en gramme par unité de surface de cellulose. En ce qui nous concerne, nous n'avons pas accès à la surface spécifique

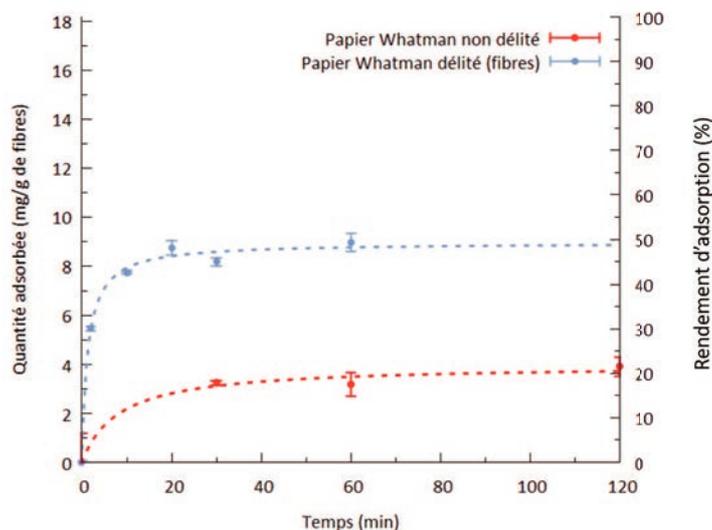


Figure II.13 – Cinétique d'adsorption du xyloglucane (0,1 g/L) à pH 6 en fonction de la méthode d'immersion

de la cellulose et il est donc difficile de comparer nos résultats à ceux de la littérature. Néanmoins, nos résultats sont en accord avec ce qui est attendu.

Concernant la cinétique de l'adsorption, l'arrangement des chaînes de XG sur la cellulose est un point limitant. En effet, Villares et al.¹⁵ ont montré que les XG de haute masse molaire (comme celle de notre étude) possèdent un faible pouvoir de réarrangement sur la cellulose en partie dû à un fort enchevêtrement des chaînes en solution. L'adsorption de ces chaînes enchevêtrées crée une gêne stérique et limite l'adsorption des autres xyloglucanes. L'amélioration de l'accessibilité du substrat permettrait donc de limiter cet effet, ce qui aboutirait à une vitesse d'adsorption plus élevée.

2.2.3 Influence du pH et de la force ionique dans le cas de l'adsorption de la CMC

La CMC est le seul polymère anionique étudié dans ce travail de thèse ($pK_{aCOOH} = 4-5$)^{5,6}. Comme l'indique la littérature¹⁶⁻¹⁸, l'efficacité de l'adsorption de polymères ioniques dépend notamment des attractions et/ou répulsions électrostatiques entre substrat et polymère. Les fibres de cellulose sont légèrement chargées négativement (groupement carboxylate) en raison des différents traitements chimiques appliqués sur les papiers (traitement des pâtes à papier, blanchiment)¹⁹. Afin de limiter les répulsions électrostatiques, il est possible d'ajouter un sel en phase aqueuse pour écranter ces charges²⁰. Compte tenu de la littérature^{2,17}, nous avons choisi d'utiliser un sel de $CaCl_2$, qui peut également servir de chélatant entre la CMC et la cellulose. Une variation du pH affecte le degré d'ionisation des CMC et du substrat et donc la capacité du sel à jouer le rôle de chélatant.

Le sel de CaCl_2 (0,05 M) est ajouté à la solution de CMC (0,1 g/L) avant adsorption jusqu'à obtention d'une solution limpide. Quel que soit le pH, l'adsorption des CMC sur fibres de cellulose est similaire (Figure II.14). Ce type de comportement a été rapporté par Orelma et al.¹⁷, observant une différence presque négligeable d'adsorption lors de l'utilisation de CMC sur une cellulose régénérée en présence de CaCl_2 (0,01 M) à différents pH (3-8)^b.

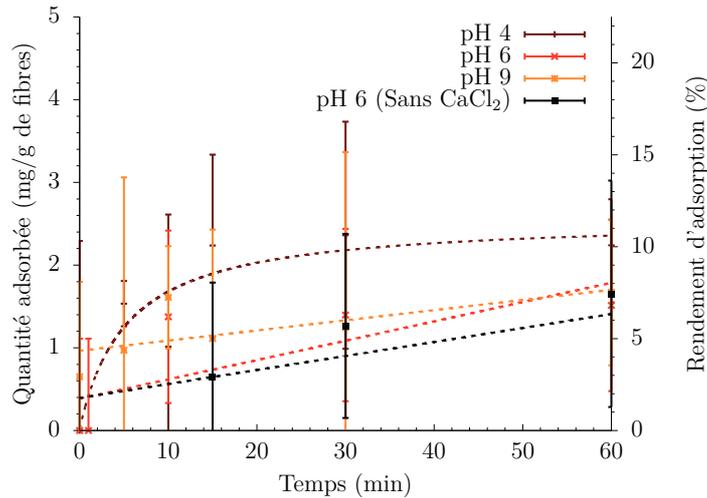


Figure II.14 – Adsorption de CMC (312 000 g/mol, 0,1 g/L) sur papier Whatman délité ($m \approx 0,5$ g) en fonction du pH à 60 °C en présence de CaCl_2 (0,05 M)

De plus, il est à noter qu'à partir d'un pH égal à 11, la CMC précipite en présence de CaCl_2 , ce qui est dû à une chélation en intra ou inter des COO^- de la CMC avec les ions Ca_2^+ . Des études suggèrent que la CMC peut s'adsorber à pH élevé ($\text{pH} \geq 11$) sur la cellulose sans sel ionique²¹. Néanmoins, ces conditions de pH peuvent engendrer une dégradation des chaînes de polymère et du substrat, ce qui est donc à éviter.

Enfin, la comparaison (à pH 6) de l'adsorption de CMC avec ou sans CaCl_2 n'a pas donné de différence notable. Ce résultat est par contre en opposition avec celui des auteurs cités précédemment. En effet, ils ont observé un effet clair de l'adsorption de CMC sur la cellulose régénérée en fonction de la quantité de CaCl_2 introduite. Sans sel, l'adsorption est faible et augmente drastiquement en présence de CaCl_2 (0,01 M et 0,1 M). L'utilisation de substrats de nature différente (Whatman et cellulose régénérée) peut expliquer les variations d'adsorption, car les charges surfaciques, la surface spécifique et le type de cellulose des deux substrats diffèrent. Cependant, nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'élément de comparaison pour ces deux substrats.

Dans notre cas, les interactions entre substrat et CMC ne semblent donc pas majoritairement électrostatiques, car nous n'observons pas d'effet du pH ou d'un sel ionique en

b. Les mesures ont été effectuées par QCM-D

solution. Les interactions hydrogène pourraient donc jouer un rôle majeur dans le cas de la CMC.

2.2.4 Comparaison de l'adsorption des différents polysaccharides (ou dérivés) sur papier Whatman et fibres de cellulose

Afin de comparer l'adsorption par immersion sur papier Whatman et sur fibres de cellulose, la quantification a été réalisée avec les mêmes polymères que ceux décrits précédemment (Figure II.15) et dans les mêmes conditions (0,1 g/L, 60 °C, pH 6).

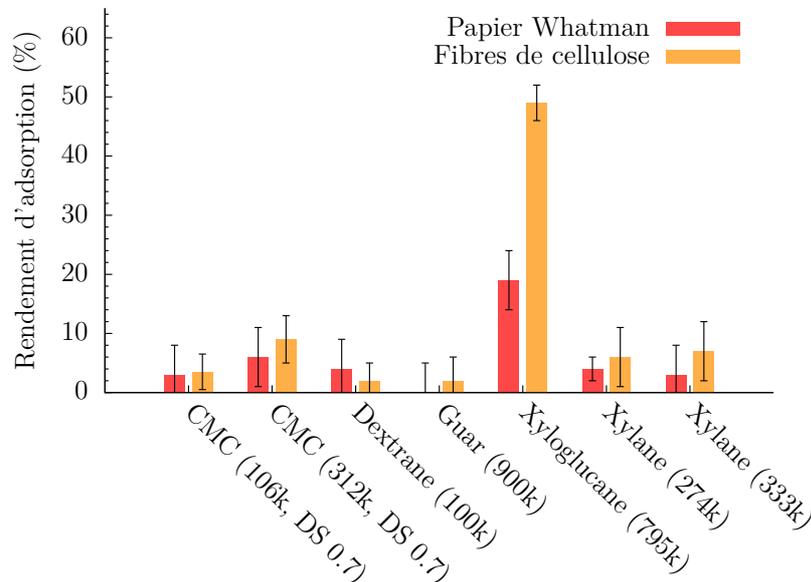


Figure II.15 – Adsorption par immersion des polymères étudiés (0,1 g/L, 60°C, pH 6)

Le dépôt sur fibres de cellulose conduit à une amélioration de l'adsorption, qui est particulièrement visible avec le xyloglucane (passant de 20 à 50 % environ), mais pas significative avec les autres polymères. Le xyloglucane étudié ayant une masse molaire très élevée (795 000 g/mol) comparativement aux autres polymères (sauf le guar), il est possible que la meilleure accessibilité du substrat lui soit plus favorable (en plus de sa meilleure affinité naturelle pour la cellulose). En effet, nous avons vu dans le chapitre I qu'une masse molaire élevée favorisait l'adsorption des polysaccharides sur un substrat. Lopez et al.⁷ décrivent par ailleurs une augmentation de l'adsorption du XG en fonction de la surface spécifique développée par le substrat.

Dans les conditions de cette étude, le guar et le dextrane ne donnent pas de résultats significatifs et ont donc été abandonnés pour la suite. Les CMC et xylanes testés donnent

des résultats faibles mais non négligeables ($< 10\%$). La méthode développée ne permet donc toujours pas de discriminer quantitativement et qualitativement leur adsorption. L'adsorption du xyloglucane est, quant à elle, importante quelle que soit la méthode utilisée.

Dans cette optique, nous souhaitons discriminer les autres polymères retenus par un procédé d'adsorption plus proche de ce qui est industrialisable. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers un procédé d'adsorption par pulvérisation.

2.3 Adsorption par pulvérisation

La pulvérisation est un procédé plus représentatif de ce qui est réalisé industriellement pour traiter des substrats. Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, de géométrie variée. La quantité pulvérisée et l'homogénéité du dépôt peuvent être facilement contrôlées. Ce procédé donne aussi la possibilité de favoriser la création d'interactions entre le polysaccharide et le substrat cellulosique lors du séchage après pulvérisation. Sa principale limitation réside dans la limite de viscosité des solutions employées. En effet, une viscosité trop importante peut entraîner une perte d'homogénéité de la pulvérisation liée à des tailles de gouttelettes trop élevées.

Néanmoins, cette méthode est plus adaptée pour revêtir des substrats de bois, car elle limite leur gonflement contrairement à l'immersion. C'est pourquoi la pulvérisation est largement utilisée dans l'industrie afin de traiter les panneaux de bois.

2.3.1 Méthode de pulvérisation

La Figure II.16 illustre le procédé : la solution de polymère est pulvérisée sur le substrat^c puis séchée à l'étuve ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min) afin de forcer l'adsorption sur le substrat.

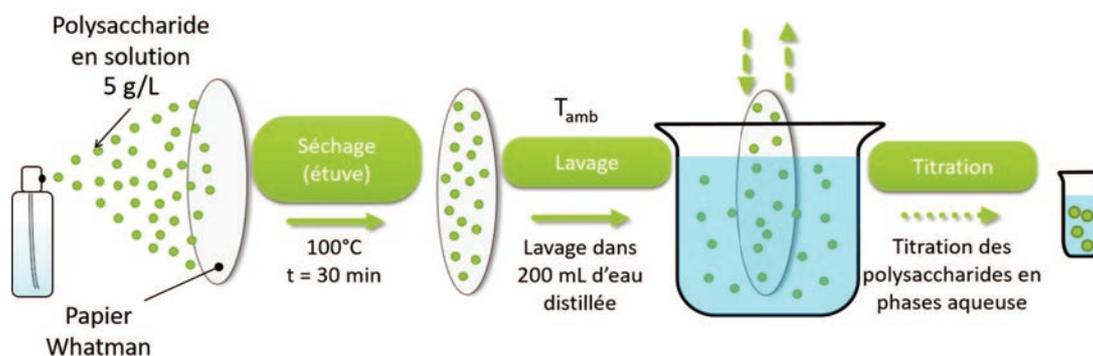


Figure II.16 – Schéma de l'adsorption par pulvérisation de polymère sur papier Whatman dans des conditions standards

c. L'homogénéité du dépôt a été vérifiée macroscopiquement par pulvérisation d'une solution colorée sur papier Whatman.

Des lavages sont effectués par immersion du substrat dans une solution d'eau distillée (200 mL, 30 min). Le dosage en retour des eaux de lavage permet ensuite de déterminer la masse de polymères physisorbés sur le substrat.

$$m_{adsorbée} = m_0 - C_{aq} * V_{aq} \quad (2)$$

Avec m_0 la masse de polymère pulvérisé sur le substrat, C_{aq} la concentration massique en polymère de l'eau de lavage, mesurée par spectrométrie UV/Vis.

2.3.2 Lavage du substrat

Le temps de lavage a été fixé après étude de la cinétique de désorption du XG dans 200 mL d'eau distillée à température ambiante sous agitation magnétique (Figure II.17a). Le xyloglucane a été utilisé ici, car c'est le polymère qui s'adsorbe en plus grande quantité et dont la variation de l'adsorption devrait être la plus visible.

L'équilibre est atteint après seulement 15 minutes de lavage avec une désorption représentant 48 % du xyloglucane déposé initialement. Par ailleurs, son adsorption semble stable même après 6h.

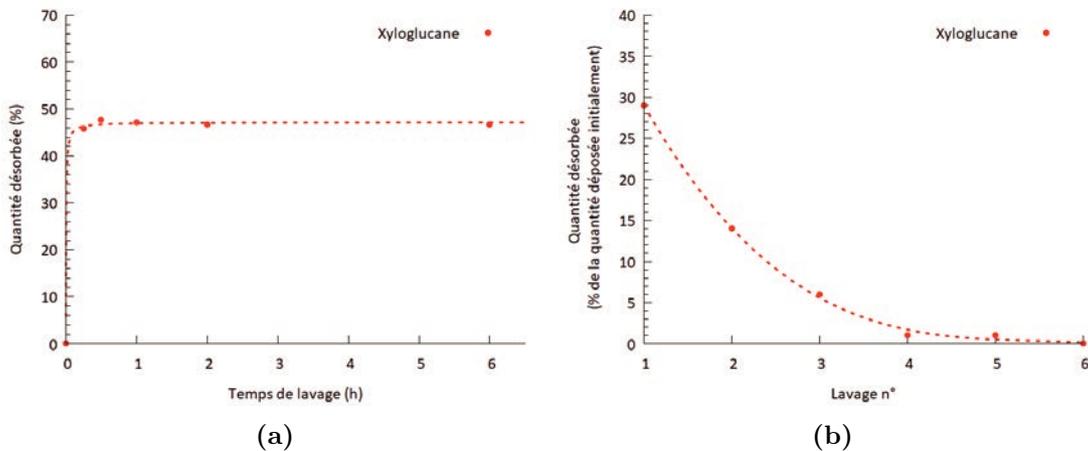


Figure II.17 – Lavage du XG adsorbé sur papier Whatman à température ambiante : a) lavage simple dans 200 mL d'eau distillée, b) série de 6 lavages dans 50 mL d'eau distillée (pH 6)

Cependant, il est possible que la solution d'eau distillée soit rapidement saturée en XG, créant un biais dans la quantification. C'est pourquoi une seconde expérience a été effectuée avec une série de 6 lavages dans 50 mL d'eau distillée. Le papier Whatman est donc plongé pendant 30 min dans une solution d'eau distillée, puis transféré dans une autre solution, ce protocole est réitéré jusqu'à avoir réalisé 6 lavages de 30 min. Les quantités de XG contenues dans chacune de ces eaux de lavages sont ensuite dosées séparément (Figure II.17b).

Après le premier lavage, on désorbe environ 30 % du XG, cette valeur est inférieure au 48 % obtenu dans 200 mL d'eau distillée et peut s'expliquer par le plus faible volume utilisé (50 mL au lieu de 200 mL). La quantité de XG en solution devient négligeable à partir du 5^e lavage. En sommant les quantités de polymères dosées sur chacun des lavages, la quantité désorbée est de 51 %, ce qui correspond à la valeur obtenue lors de l'expérience précédente (48 %) en une seule étape avec 200 mL.

Nous en concluons donc qu'un temps de lavage de 30 min est suffisant pour évaluer la quantité de polymère physisorbé. Il n'est de plus pas possible de désorber complètement le xyloglucane à température ambiante, suggérant une forte adsorption sur le papier Whatman à cette température.

2.3.3 Influence de la concentration

Comme indiqué précédemment, un des paramètres importants du procédé est la viscosité de la solution initiale. Au-delà d'une certaine concentration en polymère, la viscosité de la solution augmente, ainsi que la taille des gouttelettes formées lors de la pulvérisation, ce qui aboutit à un traitement de surface hétérogène et mal maîtrisé. Des essais ont donc été réalisés avec le xyloglucane ($\overline{M}_w = 795\,000$ g/mol) et la CMC (DS = 0,7, $\overline{M}_w = 312\,000$ g/mol) à des concentrations de 5 g/L et de 10 g/L à T_{amb} et pH 6 (Figure II.18), avec des quantités pulvérisées de $10 \text{ mg}_{\text{polymère}}/\text{g}_{\text{whatman}}$ approximativement.

Il faut par ailleurs noter qu'aux concentrations utilisées (5 et 10 g/L), le xyloglucane et la CMC sont en régime semi-dilué ($C^*_{CMC} = 0,2 \text{ g/L}^{22}$, $C^*_{XG} = 4,6 \text{ g/L}^{23}$), ce qui signifie que des enchevêtrements peuvent être présents. Des concentrations plus faibles n'ont pas été testées, car il n'aurait pas été possible d'atteindre un dépôt de 10 mg de polysaccharide par gramme de papier Whatman (dépôt qui permet de couvrir la totalité de la surface disponible).

Le xyloglucane s'adsorbe environ deux fois moins bien (55 % à 5 g/L contre 29 % à 10 g/L) quand la concentration est élevée. À cause de sa masse molaire élevée, une forte concentration en xyloglucane entraîne une augmentation de la viscosité de la solution et une pulvérisation moins uniforme. Le dépôt sur le papier Whatman est plus hétérogène et une quantité plus faible de XG est adsorbée.

Dans le cas de la CMC, la valeur de C^* est largement dépassée à 5 ou 10 g/L. Cependant, les chaînes en solution sont plus courtes (M_w deux fois plus faible que le XG) et se repoussent en raison des interactions électrostatiques défavorables en l'absence de sel. C'est pourquoi nous n'observons pas de différence significative d'adsorption entre la CMC à 5 g/L et 10 g/L.

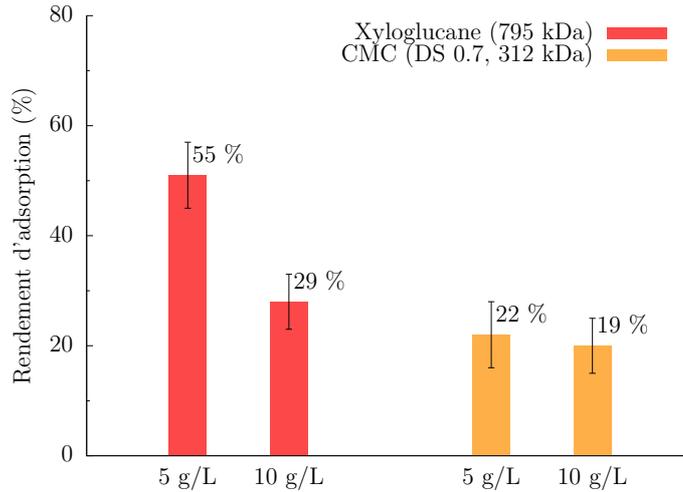


Figure II.18 – Influence de la concentration de solution de XG et CMC sur l’adsorption à T_{amb} (Quantité déposée : ≈ 10 mg/g de papier Whatman)

L’adsorption du xylane étant peu significative à 5 g/L (résultat décrit sous-section 2.3.5), il n’a pas été testé à une concentration de 10 g/L.

Dans la suite de cette étude, toutes les solutions sont préparées à une concentration de 5 g/L, concentration pour laquelle la pulvérisation est macroscopiquement homogène sur le substrat.

2.3.4 Étude de la saturation du substrat

Le procédé de pulvérisation assure un contrôle de la quantité de polymères déposés. Il est possible de déterminer la limite à partir de laquelle le substrat est complètement saturé en polymère et donc la quantité maximale de polymères que l’on peut adsorber sur le substrat.

La Figure II.19 décrit la quantité de xyloglucane (solution à 5 g/L) adsorbée sur le substrat (q_{ads}) en fonction de la quantité initialement pulvérisée (q_{pulv}) jusqu’à un maximum de 35 mg/g_{whatman}^d. Les pourcentages correspondent au rapport entre ces deux quantités ($R_{eff} = \frac{q_{ads}}{q_{pulv}} \times 100$), ce qui indique l’efficacité (ou rendement) d’adsorption à chaque point.

Nous pouvons observer deux régimes d’adsorption :

- Entre 5 et 15 mg/g, R_{eff} augmente en fonction de la quantité de XG pulvérisé jusqu’à atteindre un maximum ($\approx 65\%$) entre 13 et 14 mg/g. L’hypothèse avancée est que pour q_{pulv} faible (≈ 5 mg/g), les chaînes de xyloglucane ont tendance à adopter une conformation étendue sur le papier Whatman (Figure II.20a), la valeur

d. Pour atteindre des quantités pulvérisées élevées (> 20 mg/g) à la concentration utilisée, l’adsorption est réalisée en plusieurs étapes de pulvérisation puis séchage.

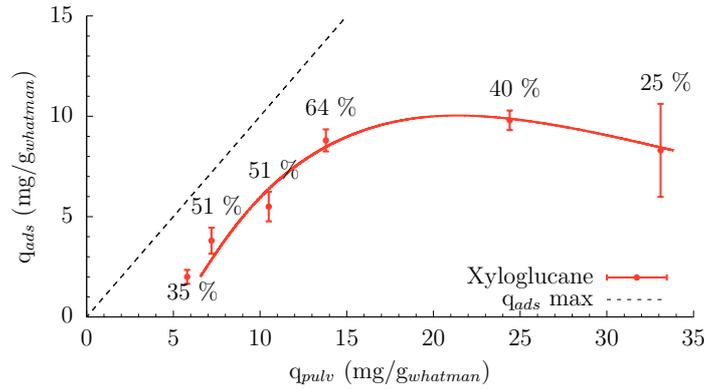


Figure II.19 – Quantité de XG adsorbé en fonction de la quantité pulvérisée (solution de XG à 5 g/L) sur papier Whatman ($m \approx 0,45$ g). Rendement d'adsorption en %

de R_{eff} reste donc faible. Ce type de régime d'adsorption a été décrit par Dammak et al.²⁴ lors de l'adsorption de xyloglucane sur des nanocristaux de cellulose (CNC).

- La hausse de q_{pulv} entrainerait un changement de la conformation des chaînes de xyloglucane à la surface du papier Whatman, car le polymère aurait tendance à former des boucles (Figure II.20c) sur la surface permettant d'atteindre une plus grande efficacité d'adsorption (R_{eff}). L'augmentation de la quantité de xyloglucane déposée mènerait à la formation de boucles. Les chaînes de XG ont donc tendance à interagir en partie avec le substrat et forment également des liaisons hydrogène intramoléculaires, ce qui réduit la surface occupée sur le substrat par une chaîne de XG et permet d'augmenter la quantité totale de XG adsorbée²⁵.

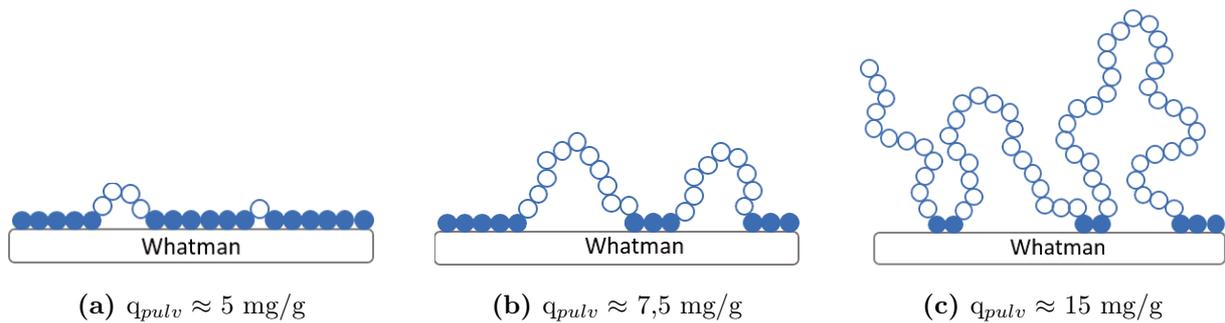


Figure II.20 – Représentation schématique de l'adsorption du xyloglucane sur un papier Whatman en fonction de la quantité pulvérisée. ● : xyloglucane interagissant avec la cellulose ; ○ : xyloglucane formant des boucles

Pour des valeurs de $q_{pulv} > 15$ mg/g, q_{ads} ne dépasse pas la valeur de 10 mg/g, suggérant que la surface est saturée en xyloglucane. L'efficacité R_{eff} diminue après 15 mg/g, indiquant qu'il n'est pas pertinent de continuer la pulvérisation de xyloglucane. L'efficacité optimale ($> 60\%$) est atteinte sur une plage de valeur se situant entre 8 et

15 mg/g. Dans les expériences décrites par la suite, la quantité de polymère pulvérisé se situe autour de 8-10 mg/g.

2.3.5 Influence de la nature du polysaccharide (ou de son dérivé)

Le xyloglucane que nous avons utilisé jusqu'à présent est un polysaccharide purifié dont le prix s'avère élevé ($> 40\text{€}/\text{g}$). Comme ce polysaccharide donne d'excellents résultats, nous avons cherché à savoir si un xyloglucane non purifié pourrait donner des résultats comparables. Ce XG issu de la poudre de tamarin (pureté $\approx 30\%$, $\overline{M}_w = 600\,000\text{ g/mol}$) contient des impuretés constituées de protéines, de lipides et d'autres insolubles. Cette poudre de tamarin est très utilisée industriellement et son prix bien moins élevé ($\approx 10\text{€}/\text{t}$).

Nous avons comparé l'adsorption des différents polymères CMC, XG et xylane (Figure II.21) suivant leur mode de dépôt : adsorption par pulvérisation sur papier Whatman ou immersion avec fibres de cellulose. Contrairement au procédé par immersion, le séchage du substrat après pulvérisation force l'adsorption des différents polymères. Cela a pour but de favoriser les interactions interfaciales (liaison H, Van der Waals, etc) entre la cellulose et les polymères.

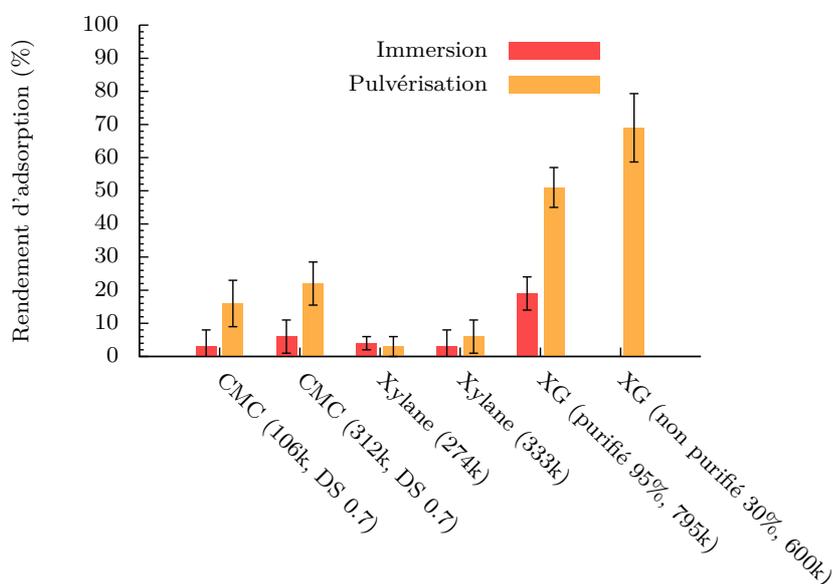


Figure II.21 – Comparaison de l'adsorption des polymères (5 g/L) par pulvérisation (quantité pulvérisée $\approx 8\text{-}10\text{ mg/g}_{\text{substrat}}$) sur papier Whatman ($m \approx 0,45\text{ g}$) ou par immersion dans une solution à 0,1 g/L de polymères à 60 °C et pH 6.

L'adsorption du xyloglucane purifié est améliorée grâce à la pulvérisation ($\approx 50\%$ d'adsorption contre 20 % pour l'immersion). Cette différence peut s'expliquer par l'effet du séchage sur l'adsorption du XG. En effet, lors de l'adsorption du XG, il y a une compétition

entre les liaisons hydrogène intra-moléculaires, avec le substrat et avec les molécules d'eau. L'élimination des molécules d'eau lors du séchage entraîne une réorganisation des chaînes de XG et des interactions développées. Les interactions hydrogène XG/substrat semblent donc plus nombreuses au vu des résultats obtenus. Cette hypothèse peut être justifiée par l'étude de Benselfelt et al.¹³, qui ont notamment observé que le XG déposé sur une cellulose amorphe avait tendance à interagir avec le substrat en remplaçant les molécules d'eau présentes sur celui-ci. Ils indiquent par ailleurs que la quantité de XG adsorbé est corrélée à la quantité d'eau libérée lors de l'adsorption. Dans notre cas, le séchage permet de réduire drastiquement la quantité d'eau présente dans le substrat, ce qui renforcerait également les interactions hydrophobes entre XG et substrat.

Le second xyloglucane (non purifié) semble quant à lui avoir une meilleure affinité pour la cellulose possiblement due à une composition chimique différente (taux de galactose ou de fucose) de ces composés²⁶. Une hypothèse formulée serait un effet synergique des protéines présentes dans la poudre de tamarin avec le XG lors de l'adsorption.

Les CMC voient leur adsorption largement augmenter à l'aide de ce procédé. Il est possible que les chaînes de CMC interagissent faiblement avec la cellulose en milieu aqueux à pH 6, principalement dû aux répulsions électrostatiques défavorables. Liu et al.²⁷ ont montré que la CMC (DS = 0,9 ou 1,2) ne s'adsorbe pas sur la cellulose régénérée sans présence d'un sel (NaCl ou CaCl₂ par exemple), car le substrat est chargé négativement (≈ -2 mV dans leur cas).

Cependant, lorsque l'adsorption est forcée (séchage par exemple), nous observons une adsorption des chaînes de CMC. La CMC testée possède un DS de 0,7, il y a donc 2,3 fonctions -OH (par unité glucose) disponibles, ce qui semble suffisant pour former des interactions hydrogène et Van der Waals avec le substrat qui limitent la désorption des chaînes lors de l'étape de lavage. Les fonctions carbonyle de la CMC peuvent également établir des liaisons hydrogène avec la cellulose.

Dans le cas du xylane, les résultats d'adsorption restent faibles. Comme décrit dans le chapitre I, Dammström et al.¹ ont montré que les xylanes ramifiés ont une meilleure affinité pour la lignine, tandis que les chaînes linéaires se lient plus avec la cellulose. Dans notre cas les xylanes utilisés sont branchés avec un DS de plus de 0,6 en arabinose. Il est donc possible que nous observions une meilleure affinité lors de l'adsorption de ces xylanes sur des fibres de bois.

Ces résultats confirment que la nature du polymère est un facteur important de l'adsorption, comme décrit par Eronen et al.³ (chapitre I).

La pulvérisation se rapprochant du procédé qui pourrait être développé au stade industriel et donnant de meilleurs résultats que l'immersion, nous avons poursuivi par des

essais d'adsorption par pulvérisation directement sur des fibres de bois.

3. Influence de la nature du substrat sur l'adsorption

3.1 Adsorption sur fibres de bois

3.1.1 Formettes de fibres pressées

Afin de se rapprocher du substrat final (panneaux de bois) et de sa complexité (chimique et morphologique), nous avons ensuite utilisé des fibres de bois obtenues par procédé thermo-mécanique (sans colle ni additif). Elles sont donc constituées de cellulose ($\approx 50\%$), d'hémicelluloses ($\approx 25\%$) et de lignines ($\approx 25\%$). Ces fibres ont été faiblement compressées afin d'obtenir des formettes de fibres de bois facilement manipulables. Elles sont par la suite placées sous une presse hydraulique à $200\text{ }^\circ\text{C}$ et 30 bars pendant 3 minutes afin d'obtenir des formettes de fibres sur lesquelles sont réalisés les essais d'adsorption. Le substrat n'ayant pas de liant et les interactions fibres à fibres étant faibles, il n'a pas été possible de pulvériser plus de 8 mg de polymère par gramme de fibre sans que le substrat ne se délite.

L'adsorption est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment : une solution de XG, CMC ou xylane (5 g/L) est pulvérisée sur le substrat ($m_{\text{substrat}} \approx 0,45\text{ g}$) qui est séché à l'étuve durant 30 min afin de forcer l'adsorption. Le substrat est ensuite immergé dans une solution d'eau distillée ($V = 200\text{ mL}$) durant 30 min et l'adsorption est calculée par dosage en retour des polymères présents dans les eaux de lavage par addition d'acide sulfurique et par mesure de la quantité de dérivés furfural formés par spectrométrie UV/Vis.

L'adsorption sur les deux substrats (papier de fibres de bois et papier Whatman) a été comparée (Figure II.22). L'adsorption de la CMC varie de 20 % sur papier Whatman à environ 50 % sur fibres de bois et celle du xylane de $< 5\%$ à 25 %. De nouvelles interactions (électrostatiques, interactions hydrophobes ou hydrogène) sont vraisemblablement créées avec les hémicelluloses ou les lignines des fibres. Comme évoqué précédemment, Dammström et al.¹ ont montré que certains xylanes (les plus branchés, comme celui testé dans cette étude) établissent des interactions préférentielles avec les lignines. L'effet de la lignine est d'ailleurs confirmé par Winter et al.²⁸ qui ont adsorbé des xylanes possédant des résidus de lignines ($\leq 11\%$) sur une cellulose bactérienne. Les auteurs ont observé une meilleure adsorption pour les xylanes dont le taux de lignine est le plus élevé. Ils ont suggéré, en accord avec l'étude de Linder et al.²⁹, que ces xylanes ont tendance à s'agréger

sur la cellulose par interactions hydrophobes.

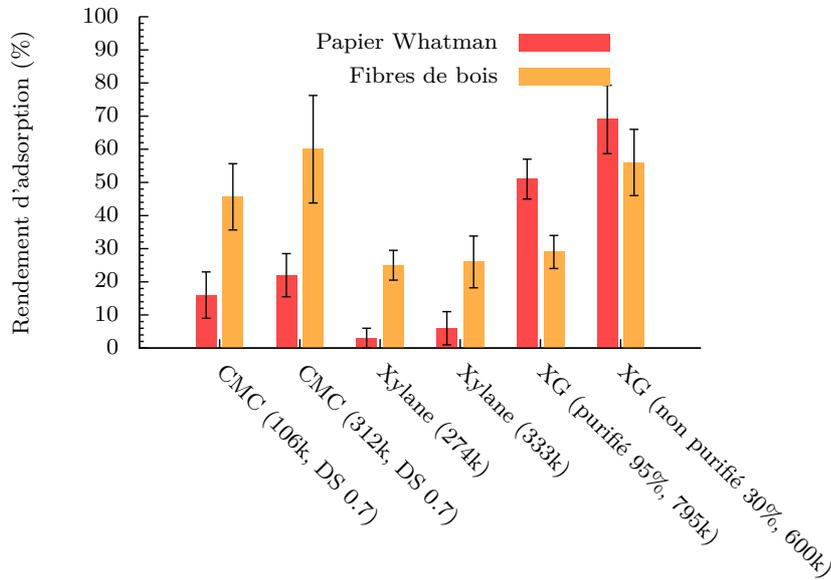


Figure II.22 – Adsorption par pulvérisation de polymères (5 g/L) sur fibres de bois ($m \approx 0,45$ g). Comparaison avec les résultats d'adsorption sur papier Whatman Quantité pulvérisée $\approx 8-10$ mg/g_{substrat}

Le xyloglucane pur voit, quant à lui, son adsorption diminuer fortement sur fibres de bois. Le xyloglucane est connu pour sa forte affinité avec la cellulose. Diminuer la quantité de cellulose présente dans le substrat induit une diminution de l'adsorption d'environ 50 %, correspondant à la proportion de cellulose présente dans ces fibres, ce qui confirme la meilleure affinité de ce xyloglucane pour la cellulose plutôt que pour la lignine. Ces résultats sont par ailleurs comparables à ceux de Zhou et al.³⁰ décrits dans le chapitre I, qui ont observé une adsorption du xyloglucane entre 1,5 et 10 fois plus élevée sur des pâtes de bois pauvres en lignine (< 1 %) comparativement aux pâtes dont le taux de lignine est élevé ($\approx 30-35$ %).

Étonnamment, l'utilisation de poudre de tamarin (xyloglucane non purifié) n'a pas les mêmes effets. Nous n'observons qu'une diminution peu significative de l'adsorption. Deux hypothèses peuvent être avancées. D'une part, la structure des xyloglucanes pourrait ne pas être semblable. La manière dont ils s'adsorbent et interagissent avec les différents constituants des fibres de bois pourrait donc être différente. D'autre part, la présence d'impuretés (protéines, lipides, etc.) peut induire des interactions supplémentaires favorables entre ce xyloglucane et les constituants du substrat (lignines ou hémicelluloses).

3.1.2 Formettes de fibres non pressées

Les formettes de fibres utilisées dans la partie précédente ont été placées sous presse hydraulique. La majorité de l'adsorption se passe donc en surface. Dans le but d'évaluer l'influence de la porosité du substrat, une comparaison a été réalisée avec des formettes de fibres qui n'ont pas été pressées (Figure II.23).

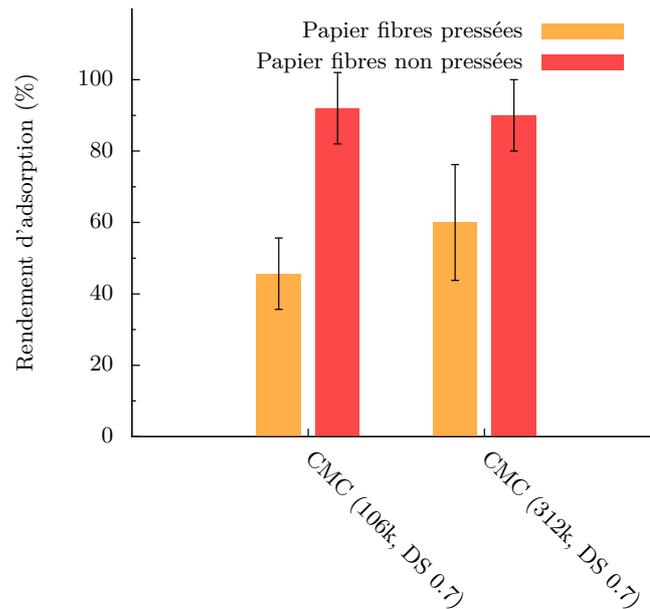


Figure II.23 – Adsorption de CMC sur un papier de fibres pressées et non pressées

Comme mentionné précédemment, les CMC présentent une forte affinité pour les fibres de bois, c'est pourquoi les expériences suivantes ont été réalisées avec ce polymère. Les solutions de CMC (5 g/L) ont été pulvérisées sur les deux substrats ($m_{substrat} \approx 0,45$ g).

La CMC semble mieux s'adsorber sur le papier de fibres non pressées, variant d'environ 50 % à 90 % de la quantité pulvérisée initialement. En effet, lors de la pulvérisation, la solution de CMC pénètre aisément dans la formette de fibres non pressées qui a tendance à gonfler.

Les résultats d'adsorption sont donc largement améliorés avec le papier non pressé. Néanmoins, ce substrat est peu représentatif du substrat final (pressé à chaud). C'est pourquoi lors des expériences décrites dans les chapitres suivants, nous avons sélectionné le papier constitué de fibres pressées.

3.2 Adsorption sur panneaux de bois

Nous avons également étudié l'adsorption de ces polymères sur panneaux de bois MDF (fibres de bois encollées et pressées). Le panneau que nous avons réalisé est différent des

panneaux industriels, car il n'est composé que de fibres de bois et de colle ($\approx 8\%$ de colles urée/formol). Aucun adjuvant supplémentaire (silicone, polymère...) n'a été ajouté.

Cependant, les essais réalisés n'ont pas permis de comparer l'adsorption des polymères, car la quantification est faussée par la présence d'extractibles en solution lors de l'étape de lavage du panneau. Ces extractibles sont présents dans les fibres de bois et absorbent en UV aux mêmes longueurs d'onde que les dérivés des polysaccharides formés par la méthode de quantification d'Albalasmeh (Figure II.24).

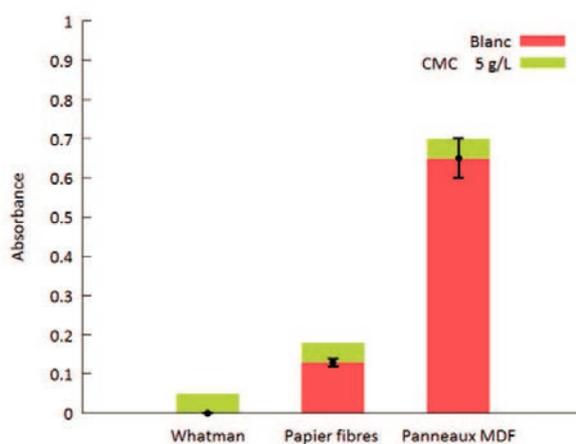


Figure II.24 – Exemple d'absorbance d'une CMC (5 g/L) adsorbée par pulvérisation sur papier Whatman ($\approx 0,5$ g), papier de fibres ($\approx 0,5$ g) et panneaux de bois (≈ 15 g)

Le papier Whatman ne libère rien de détectable par spectroscopie UV/Vis.

Le papier de fibres de bois libère dans la solution de lavage des extractibles dont l'absorbance maximale est proche de celle de la CMC^e. La mesure de l'absorbance de ces extractibles étant assez précise (la quantité d'extractibles dans le papier de fibres de bois est assez faible), il est malgré tout possible de quantifier l'adsorption de la CMC sur fibres de bois par soustraction de l'absorbance due aux extractibles.

Néanmoins, lors de l'adsorption de la CMC à la surface d'un panneau de bois MDF, la quantité d'extractible en solution est trop importante et trop variable pour donner des résultats significatifs. Il faut noter que la masse du panneau de bois est bien plus élevée que celle du papier de fibres de bois, ceci afin de traiter des substrats de surface équivalente (≈ 25 cm²).

Faute de méthodes adaptées, nous avons choisi de conserver le papier de fibres de bois pressées comme substrat ligno-cellulosique modèle pour l'adsorption.

e. La CMC a été prise en exemple, car elle constitue le polymère testé le moins sensible à la spectroscopie UV/Vis. Son absorbance est donc plus faible qu'un autre polymère (xylane, xyloglucane...) à concentration équivalente.

Conclusion

Les travaux réalisés dans ce chapitre ont eu pour but d'évaluer l'adsorption sur substrat ligno-cellulosique (papier Whatman, fibres de bois, panneaux de bois) de plusieurs polysaccharides (ou dérivés) choisis à partir de la littérature et de leur disponibilité commerciale (Xyloglucane, CMC, dextrane, guar et xylane)

La méthode d'adsorption par immersion a mis en valeur l'affinité du xyloglucane pour la cellulose (papier Whatman), mais n'a pas permis de discriminer l'adsorption des autres polymères testés. L'utilisation de fibres de cellulose a aidé à l'amélioration des quantités de polymères adsorbés (rendement d'adsorption passant de 20 à 50 % dans le cas du XG) en raison d'une plus grande surface spécifique accessible des fibres de cellulose gonflées dans l'eau. Cette méthode a permis d'exclure le dextrane et le guar, car leur adsorption n'est pas significative. Néanmoins, ces essais n'ont pas permis de discriminer l'adsorption du xylane par rapport à celle de la CMC.

Par conséquent, nous avons exploité et développé le procédé de dépôt par pulvérisation qui présente un intérêt, car similaire au procédé de traitement industriel des panneaux de bois. Cette stratégie de dépôt permet de forcer l'adsorption des polymères sur le substrat (papier Whatman ou fibres de bois) par séchage, ce qui améliore généralement l'adsorption.

L'influence de divers paramètres (viscosité, concentration, pH...) a pu être évaluée. Les paramètres les plus pertinents ont été fixés afin de pouvoir comparer l'affinité des différents polymères pour le papier Whatman : concentration faible (5 g/L) pour avoir un dépôt homogène, pH 6 car sans influence sur l'adsorption, température ambiante et un dépôt de 8-10 mg/g de substrat qui est optimal dans notre cas.

Lors du dépôt par pulvérisation sur papier Whatman, le xyloglucane (pur) a atteint un rendement d'adsorption de 50 % et la CMC d'environ 20 %.

Lors de l'adsorption sur fibres de bois, la CMC s'est démarquée avec des rendements atteignant les 60 %, contrairement au XG dont le rendement d'adsorption diminue à environ 30 %. L'utilisation d'un xyloglucane non purifié a également montré d'excellents résultats sur fibres de bois (jusqu'à 70 % de rendement d'adsorption) avec possiblement des interactions synergiques avec les impuretés présentes (protéines). L'étude n'a cependant pas

démontré d'effet important de la masse molaire sur l'adsorption, même s'il faut noter que les polysaccharides utilisés ont tous une masse molaire assez élevée ($> 100\,000$ g/mol)

Dans ce cadre, le xyloglucane et la CMC sont les polymères qui ont été retenus comme étant les plus adéquats (meilleure adsorption, disponibilité...) par rapport aux deux xy-lanes testés dont l'adsorption demeurerait négligeable sur papier Whatman et assez faible sur fibres de bois.

Il n'a pas été possible de comparer leur adsorption sur un panneau de bois MDF. Cependant, le papier de fibres de bois constitue un bon modèle pour l'adsorption sur un substrat ligno-cellulosique en montrant les différences d'interactions avec un substrat purement cellulosique (papier Whatman).

Bibliographie

- [1] Dammström S., Salmén L. & Gatenholm P. “On the interactions between cellulose and xylan, a biomimetic simulation of the hardwood cell wall.” *BioResources*, 4 , 3–14 (2008).
- [2] Parikka K., Leppänen A.-S., Xu C., Pitkänen L., Eronen P., Österberg M., Brumer H., Willför S. & Tenkanen M. “Functional and anionic cellulose-interacting polymers by selective chemo-enzymatic carboxylation of galactose-containing polysaccharides.” *Biomacromolecules*, 13 , 2418–2428 (2012).
- [3] Eronen P., Junka K., Laine J. & Österberg M. “Interaction between water soluble polysaccharides and native nanofibrillar cellulose thin films.” *BioResources*, 6 , 4200–4217 (2011).
- [4] Hartmans S., de Vries H. T., Beijer P., Brady R. L., Hofbauer M. & Haandrikman A. J. *Production of oxidized guar galactomannan and its applications in the paper industry*, chapter 23, pages 360–371. American Chemical Society (2004).
- [5] Guzenko N., Gabchak O. & Pakhlov E. “Multilayer films and capsules of sodium carboxymethylcellulose and polyhexamethylenguanidine hydrochloride.” In *Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*, pages 59–64. Springer (2011).
- [6] Yang S., Fu S., Liu H., Zhou Y. & Li X. “Hydrogel beads based on carboxymethyl cellulose for removal heavy metal ions.” *Journal of Applied Polymer Science*, 119 , 1204–1210 (2011).
- [7] Lopez M., Bizot H., Chambat G., Marais M.-F., Zykwinska A., Ralet M.-C., Driguez H. & Buléon A. “Enthalpic Studies of Xyloglucan- Cellulose Interactions.” *Biomacromolecules*, 11 , 1417–1428 (2010).
- [8] Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. & Smith F. “Colorimetric method for determination of sugars and related substances.” *Analytical chemistry*, 28 , 350–356 (1956).
- [9] Albalasmeh A. A., Berhe A. A. & Ghezzehei T. A. “A new method for rapid determination of carbohydrate and total carbon concentrations using UV spectrophotometry.” *Carbohydrate polymers*, 97 , 253–261 (2013).
- [10] Itagaki H. “Saccharification process of cellulose in 97% sulfuric acid monitored by sulfuric acid induced ultraviolet absorption behaviour.” *Polymer*, 35 , 50–52 (1994).

- [11] Pollard M. A. & Fischer P. “Semi-dilute galactomannan solutions : observations on viscosity scaling behavior of guar gum.” *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26 , 464107 (2014).
- [12] Chambat G., Karmous M., Costes M., Picard M. & Joseleau J.-P. “Variation of xyloglucan substitution pattern affects the sorption on celluloses with different degrees of crystallinity.” *Cellulose*, 12 , 117–125 (2005).
- [13] Benselfelt T., Cranston E. D., Ondaral S., Johansson E., Brumer H., Rutland M. W. & Wågberg L. “Adsorption of Xyloglucan onto Cellulose Surfaces of Different Morphologies : An Entropy-Driven Process.” *Biomacromolecules*, 17 , 2801–2811 (2016).
- [14] Hayashi T., Marsden M. P. & Delmer D. P. “Pea xyloglucan and cellulose : VI. Xyloglucan-cellulose interactions in vitro and in vivo.” *Plant Physiology*, 83 , 384–389 (1987).
- [15] Villares A., Bizot H., Moreau C., Rolland-Sabaté A. & Cathala B. “Effect of xyloglucan molar mass on its assembly onto the cellulose surface and its enzymatic susceptibility.” *Carbohydrate polymers*, 157, 1105–1112 (2017).
- [16] Ristić T., Mohan T., Kargl R., Hribernik S., Doliška A., Stana-Kleinschek K. & Fras L. “A study on the interaction of cationized chitosan with cellulose surfaces.” *Cellulose*, pages 1–11 (2014).
- [17] Orelma H., Teerinen T., Johansson L.-S., Holappa S. & Laine J. “CMC-modified cellulose biointerface for antibody conjugation.” *Biomacromolecules*, 13 , 1051–1058 (2012).
- [18] Mohan T., Findenig G., Höllbacher S., Cerny C., Ristić T., Kargl R., Spirk S., Maver U., Stana-Kleinschek K. & Ribitsch V. “Interaction and Enrichment of Protein on Cationic Polysaccharide Surfaces.” *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* (2014).
- [19] Sood Y., Tyagi R., Tyagi S., Pande P. & Tondon R. “Surface charge of different paper making raw materials and its influence on paper properties.” *Journal of scientific and industrial research* (2010).
- [20] Dagaonkar M. & Majumdar U. “Effect of Fluid Flow, Solution Chemistry and Surface Morphology of Fibrous Material on Colloid Filtration.” *Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF)*, 7 (2012).
- [21] Laine J., Lindstrom T., Nordmark G. G. & Risinger G. “Studies on topochemical modification of cellulosic fibres Part 1. Chemical conditions for the attachment of

- carboxymethyl cellulose onto fibres.” *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 15 , 520–526 (2000).
- [22] Wu Q., Shangguan Y., Du M., Zhou J., Song Y. & Zheng Q. “Steady and dynamic rheological behaviors of sodium carboxymethyl cellulose entangled semi-dilute solution with opposite charged surfactant dodecyl-trimethylammonium bromide.” *Journal of colloid and interface science*, 339 , 236–242 (2009).
- [23] Brun-Graeppe A. K. A. S., Richard C., Bessodes M., Scherman D., Narita T., Ducouret G. & Merten O.-W. “Study on the sol–gel transition of xyloglucan hydrogels.” *Carbohydrate Polymers*, 80 , 555–562 (2010).
- [24] Dammak A., Quémener B., Bonnin E., Alvarado C., Bouchet B., Villares A., Moreau C. & Cathala B. “Exploring architecture of xyloglucan cellulose nanocrystal complexes through enzyme susceptibility at different adsorption regimes.” *Biomacromolecules*, 16 , 589–596 (2015).
- [25] Vincken J.-P., de Keizer A., Beldman G. & Voragen A. G. J. “Fractionation of xyloglucan fragments and their interaction with cellulose.” *Plant Physiology*, 108 , 1579–1585 (1995).
- [26] de Lima D. U. & Buckeridge M. S. “Interaction between cellulose and storage xyloglucans : the influence of the degree of galactosylation.” *Carbohydrate Polymers*, 46 , 157–163 (2001).
- [27] Liu Z., Choi H., Gatenholm P. & Esker A. R. “Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring and surface plasmon resonance studies of carboxymethyl cellulose adsorption onto regenerated cellulose surfaces.” *Langmuir*, 27 , 8718–8728 (2011).
- [28] Winter H., Barakat A., Cathala B. & Saake B. “Preparation of arabinoxylan and its sorption on bacterial cellulose during cultivation.” *Macromolecular symposia*, 232, 74–84 (2005).
- [29] Linder Å., Bergman R., Bodin A. & Gatenholm P. “Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces.” *Langmuir*, 19 , 5072–5077 (2003).
- [30] Zhou Q., Baumann M. J., Brumer H. & Teeri T. T. “The influence of surface chemical composition on the adsorption of xyloglucan to chemical and mechanical pulps.” *Carbohydrate polymers*, 63 , 449–458 (2006).

Chapitre III

Synthèse de polysaccharides (ou dérivés) porteurs de fonctions polymérisables par voie radicalaire

Introduction	129
1 Données bibliographiques	131
2 Étude de la stabilité des glycidyles en milieu aqueux basique	139
2.1 Stabilité du GAE et du GPE en milieu aqueux basique	140
2.2 Stabilité du GMA en milieu aqueux basique	143
2.3 Bilan	145
3 Fonctionnalisation allyle	147
3.1 Modification de la carboxyméthylcellulose (CMC)	147
3.1.1 Conditions de synthèse	147
3.1.2 Caractérisations de la CMC modifiée	148
3.1.3 Modification des paramètres de la réaction	150
3.2 Modification du xyloglucane (XG)	155
3.2.1 Caractérisation du xyloglucane	155
3.2.2 Caractérisation du xyloglucane modifié	156
3.2.3 Influence des quantités de GAE et de NaOH	159
3.2.4 Influence des autres paramètres de la réaction	160
3.3 Conclusions	160
4 Fonctionnalisation alcyne	163
4.1 Modification de la carboxyméthylcellulose	163
4.1.1 Caractérisation du greffage	164
4.1.2 CMC mixte GAE-GPE	166
4.2 Modification du xyloglucane	168
4.2.1 Caractérisation du greffage	168
4.2.2 Xyloglucane mixte GAE-GPE	169
5 Fonctionnalisation méthacrylate	171
5.1 Modification du xyloglucane	171
5.2 Modification de la carboxyméthylcellulose	173
5.2.1 Synthèse de la CMC méthacrylate	173
5.2.2 Caractérisation	174
5.2.3 Analyse RMN ¹³ C et 2D (HSQC, HMBC)	177
5.2.4 Influence de la concentration en TEA	183

6	Évaluation de la réactivité des polysaccharides modifiés à travers la formation d'hydrogels	185
6.1	Stratégie envisagée	185
6.2	Préparation d'hydrogels par copolymérisation radicalaire	186
6.2.1	Définition et caractéristiques	189
6.2.2	Caractérisations des hydrogels chimiques	190
6.3	Hydrogels à base de CMC ou de XG	195
6.3.1	Hydrogels à base de CMC fonctionnalisée méthacrylate	195
6.3.2	Hydrogels à base de CMC ou XG fonctionnalisé allyle	197
	Conclusion	201

Introduction

Comme décrit dans le chapitre précédent, la CMC et le xyloglucane sont des polymères ayant une affinité particulière pour les fibres de bois. Dans le cadre de ce projet, il est envisagé d'introduire de façon covalente des fonctionnalités photo-polymérisables sur la CMC et le XG. L'objectif est d'obtenir des polymères réactifs hydrosolubles dont l'affinité pour le bois n'est pas ou peu affectée. Le XG a été sélectionné, car c'est le polysaccharide ayant la meilleure affinité pour les substrats ligno-cellulosiques d'après la grande majorité de la littérature. La CMC est quant elle un polymère disponible commercialement et anionique, ce qui permet d'avoir des interactions différentes du XG avec le substrat (électrostatique notamment).

Une fois déposés, ces polymères constituent une précouche physisorbée sur les fibres de bois et devraient être réactifs avec un revêtement de type acrylate. La fonctionnalisation se fait via les fonctions alcool du XG ou de la CMC et dans le cas de cette dernière, les groupements carboxyle peuvent également être utilisés pour le greffage.

Au regard des fonctions présentes sur ces polymères, nous avons envisagé d'introduire des groupements réactifs (de type méthacrylate, allyle et alcyne) au moyen de réactions d'éthérisation ou d'estérification.

Dans cette étude, les possibilités de modification seront restreintes en raison des contraintes environnementales que nous nous imposons (solvant aqueux, température limitée, produit peu toxique...), ainsi que de la disponibilité des produits.

Ce chapitre s'articule donc en deux parties : la première concerne la modification de XG et de CMC à l'aide de dérivés époxyde porteurs de fonctions méthacrylate, allyle ou alcyne. Dans cette partie, nous étudierons la stabilité des époxydes utilisés en milieu aqueux, puis l'influence de différents paramètres (température, concentration, temps...) sur la réactivité de ces époxydes sur le greffage.

Une seconde partie sera dédiée à l'évaluation de la réactivité des polymères modifiés par voie radicalaire en milieu aqueux en étudiant les caractéristiques physico-chimiques (gonflement, taux de réticulation, etc) des hydrogels obtenus après copolymérisation avec un mélange acrylate de sodium/acrylamide.

1. Données bibliographiques

La modification de polysaccharides est un sujet largement décrit dans la littérature¹. Leur fonctionnalisation dans le but de greffer des groupements polymérisables par voie radicalaire est principalement exploitée pour la formation d'hydrogels chimiques dédiés au domaine médical². Les voies de modifications les plus couramment utilisées pour introduire en une seule étape des groupements polymérisables sur les fonctions alcool des polysaccharides sont l'estérification et l'éthérisation.

Estérification :

- **Chlorure d'acyle** : Les alcools (primaires ou secondaires) présents sur les polysaccharides peuvent réagir avec les chlorures d'acyle pour former un ester. Cette réaction nécessite des conditions anhydres, ainsi qu'une base peu nucléophile pour catalyser la réaction et pour capter les ions chlorures libérés, afin d'éviter la présence d'HCl en solution^{3,4}.

- **Anhydride d'acide** : Les anhydrides d'acide sont également très réactifs avec les alcools des polysaccharides pour donner des esters. L'utilisation d'anhydride permet de réaliser la réaction dans des conditions aqueuses basiques contrairement aux chlorures d'acyle. Dans la littérature, les réactions sont souvent menées à froid ($\approx 5^\circ\text{C}$) pour limiter l'hydrolyse des anhydrides⁵⁻⁷.

Ethérisation :

- **Halogénoalcane** : Les halogénoalcane sont régulièrement employés pour l'éthérisation de dérivés alcool. Il s'agit d'une substitution nucléophile d'un halogène (chlore ou brome majoritairement) par un alcoolate. Cette réaction est moins utilisée pour greffer des fonctions polymérisables, mais on retrouve quelques exemples dans la littérature^{8,9}.

- **Époxyde** : L'ouverture de cycle époxyde est l'une des réactions les plus employées dans l'industrie¹⁰ (par exemple dans l'industrie papetière). Tout comme pour les halogénoalcane, il s'agit d'une substitution nucléophile. L'ouverture du cycle se fait selon un mécanisme de type S_N2 en milieu basique, et S_N1 en milieu acide. Ce type de fonctionnalisation est utilisé pour réaliser des polymérisations par ouverture de cycle¹¹ (cellulose et oxyde d'éthylène par exemple), greffer des fonctions polymérisables comme des groupements méthacrylate principalement en milieu organique¹²⁻²³ ou encore réticuler deux chaînes de polysaccharides en présence de diépoxydes²⁴.

Il est aussi envisageable de réaliser des fonctionnalisations en plusieurs étapes permettant de contrôler ou d'améliorer certaines caractéristiques des polysaccharides modifiés : fonctionnalisation sélective des alcools secondaires par protection des alcools primaires²⁵ ou amélioration de l'efficacité de fonctionnalisation par l'introduction de groupements nucléofuge type tosylate²⁶.

Due aux contraintes industrielles (coûts, disponibilité des matières premières, protection environnementale), la stratégie de modification envisagée consiste en une synthèse simple réalisée dans des conditions douces (température faible, solvant "vert" majoritairement aqueux). La synthèse multi-étapes a donc été écartée au profit d'une éthérisation ou d'une estérification directe en milieu aqueux.

Cependant, les réactifs utilisés pour la réaction d'estérification tels que les chlorure d'acyle et anhydride d'acide sont peu stables en milieux aqueux. Il est également possible de réaliser des transestérifications avec les fonctions alcool des polysaccharides, mais cette réaction possède une efficacité très faible, car les fonctions alcool des polysaccharides sont assez peu réactifs en raison de liaisons hydrogène intra moléculaires et de la gêne stérique. Enfin, la liaison ester formée est très sensible à l'hydrolyse.

L'éthérisation possède l'avantage d'aboutir à des liaisons éther plus stables en milieu aqueux. Néanmoins, la principale difficulté est de réaliser l'éthérisation en milieu purement aqueux, car les halogénoalcanes ou les époxydes porteurs de groupements polymérisables par voie radicalaire sont généralement peu solubles dans l'eau. De plus, les époxydes sont assez sensibles à l'hydrolyse. Il existe toutefois de nombreux exemples dans la littérature rapportant le greffage des fonctions époxyde en milieu aqueux (voir Tableau III.2). C'est pourquoi l'éthérisation a été préférée pour la modification des polysaccharides.

Pour des raisons environnementales et des problèmes de toxicité, les composés halogénés ont été écartés des choix possibles pour l'éthérisation en milieu aqueux. Au contraire, les dérivés époxydes ont été retenus, car ils offrent un large panel de dérivés accessibles commercialement. De plus, ces dérivés ne nécessitent pas l'utilisation de catalyseur et sont souvent moins toxiques que les dérivés halogénés.

Dans la littérature, la fonctionnalisation de polysaccharides à l'aide de dérivés époxyde portant des fonctions réactives par voie radicalaire (de type acrylate) a déjà été largement étudiée. La majorité de ces études portent sur des procédés réalisés en milieu organique (principalement dans le DMSO). Le Tableau III.1 rassemble des données sur ces synthèses en milieu organique.

Tableau III.1 – Modification de polysaccharides par des fonctions méthacrylate de glycidyle en milieu organique

Références	Polysaccharide	Epoxyde utilisé	Solvants	Base	Conditions de réaction
Dax et al. ²⁷	Glucogalactomannane	Méthacrylate de glycidyle	DMF ou DMSO	DMAP	50°C, 16h
Yin et al. ²³	Dextrane	Méthacrylate de glycidyle	DMSO	DMAP	33°C, 48h
Chen et al. ²⁸	Dextrane	Méthacrylate de glycidyle	DMSO	DMAP + TEA	30°C, 72h
De Smedt et al. ¹³	Dextrane	Méthacrylate de glycidyle	DMSO	DMAP	Temp. amb., 24h
van Dijk-Wolthuis et al. ¹⁴	Dextrane	Méthacrylate de glycidyle	DMSO	DMAP	T. amb., 48h
Kim and Oh ¹⁸	Dextrane	Méthacrylate de glycidyle	DMSO	DMAP	T. amb., 48h
Wang et al. ²⁹	Dextrane	Méthacrylate de glycidyle	DMSO	DMAP	33°C, 48h
Costantini et al. ³⁰	Dextrane	Méthacrylate de glycidyle	DMSO	DMAP	T. amb., 48h
Dong et al. ¹⁵	Dextrane	Méthacrylate de glycidyle	DMSO	DMAP	T. amb., 48h
Chen et al. ¹²	Dextrane	Méthacrylate de glycidyle	DMSO	DMAP	T. amb., 48h
Reis et al. ²¹	Galactomannane	Méthacrylate de glycidyle	DMSO	DMAP	T. amb., 48h
Reis et al. ³¹	Gomme arabique	Méthacrylate de glycidyle	Eau/ DMSO	TEMED	50°C, 72h
Guilherme et al. ¹⁶	Gomme d'anacardier	Méthacrylate de glycidyle	Eau/ DMSO	TEMED	40°C, 24h
Peng et al. ¹⁹	Xylane	Méthacrylate de glycidyle	DMSO	DMAP	30-80°C, 6-48h

L'époxyde classiquement utilisé est le méthacrylate de glycidyle (GMA) (Figure III.2a). Le dextrane est le polysaccharide le plus représenté, car c'est un polymère soluble en

milieu organique et disponible commercialement. Le DMSO est principalement employé comme solvant avec une catalyse à la 4-diméthylaminopyridine (DMAP). Les temps de réaction sont généralement assez longs (24-72 h), car les températures de greffage sont faibles (généralement $< 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) et les DS obtenus sont très variables.

Par ailleurs, la littérature décrit aussi la modification de polysaccharides (ou dérivés) en milieu majoritairement aqueux. Le Tableau III.2 regroupe les exemples de fonctionnalisation de polysaccharides par ouverture de cycles époxyde en milieux aqueux.

Tableau III.2 – Modification de polysaccharides (ou dérivés) par des fonctions époxyde en milieu aqueux

Références	Polysaccharide (ou dérivé)	Epoxyde utilisé	Solvants	Base	Conditions de réactions
Pal et al. ³²	Amidon	Chlorure de 2,3-époxypropyl-triméthylammonium (EPTMA)	Eau	NaOH	50°C, 18h
Haack et al. ³³	Amidon	EPTMA	Eau	NaOH	60°C, 6h
Heinze et al. ³⁴	Amidon	EPTMA	IPA/Eau	NaOH	60°C, 6h
Duanmu et al. ³⁵	Amidon	Allyle glycidyle éther	Eau	NaOH	65-95°C, 16-24h
Bendoraitiene et al. ³⁶	Amidon	Chlorure de glycidyl triméthylammonium	Eau	NaOH	45-75°C, 24-720h
Kavaliauskaite et al. ³⁷	Amidon	Chlorure de glycidyl triméthylammonium	Eau	NaOH	45-75°C, 24-120h
Huijbrechts et al. ³⁸	Amidon	Allyle glycidyle éther	Eau	NaOH	44°C, 16h
Lawal et al. ³⁹	CMC	Diglycidyle éther	Eau	NaOH	60°C, 3h
Qi et al. ⁴⁰	Cellulose	Allyle glycidyle éther	Eau/Urée	NaOH	50°C, 24h
Breckwoldt and Szablowski ⁴¹	Cellulose	Allyle glycidyle éther	Eau	NaOH	80°C, 2h

Zhou et al. ⁴²	Cellulose	Oxyde d'éthylène	Eau/Urée	NaOH	50°C, 4h
Liu et al. ²⁴	Cellulose	1,4 butanediol diglycidyle éther	Eau/Urée	NaOH	25°C, 1h
Virtanen et al. ⁴³	Cellulose	Allyla glycidyle éther	Eau	NaOH	45°C, 16h
Pahimanolis et al. ⁴⁴	Cellulose (NFC)	1-azido-2,3-époxypropane	Eau	NaOH	30-55°C, 4-24h
Barbucci ⁴⁵	Cellulose, Chitosane, Guar	1-2,3-4 diépoxybutane, 1-2,7-8 diépoxyoctane, PEGDGE	Eau	NaOH	40°C, 14h
Li et al. ⁴⁶	Dextrane	Allyle glycidyle éther	Eau	NaOH	35°C, 24h
Pahimanolis et al. ⁴⁷	Dextrane	1-azido-2,3-époxypropane	Eau	NaOH	30-70°C, 21h
Nielsen et al. ⁴⁸	Dextrane	Alcyne glycidyle éther	Eau	NaOH	35°C, 16h
Hemmati et al. ¹⁷	Gomme de tracaganthe	Méthacrylate de glycidyle	Eau	TEA	50°C, 72h
Beheshti et al. ⁴⁹	Hydroxyethyl Cellulose	Hexadécyle glycidyle éther	IPA/Eau	NaOH	80°C, 8h
Nypelö et al. ⁵⁰	Hémicellulose	Oxyde d'éthylène	Eau	NaOH	50°C, 2h
Li et al. ⁵¹	Sulfate de chondroïtine	Méthacrylate de glycidyle	Eau	-	T. amb., 1-15 j
Pahimanolis et al. ⁵²	Xylane	1-azido-2,3-époxypropane	Eau	NaOH	30-55°C, 6-24h
Pohjanlehto et al. ⁵³	Xylane	Allyle glycidyle éther ou butyle glycidyle éther	Eau	NaOH	65°C, 24h
Nurmi et al. ⁵⁴	Xylane	Allyle glycidyle éther	Eau	NaOH	45°C, ≈12h
Laine et al. ⁵⁵	Xylane	Oxyde de propylène	Eau	NaOH	50°C, 40h
Köhnke et al. ⁵⁶	Xylane	EPTMA	Eau	NaOH	25°C, 24h

Peresin et al. ⁵⁷	Xylane	Allyle glycidyle éther ou butyle glycidyle éther	Eau	NaOH	45°C, 12h
Bigand et al. ¹⁰	Xylane/Guar	EPTMA	Eau	NaOH	30-80°C, 1-24h

L'ouverture du cycle époxyde en milieu aqueux est plutôt utilisée par l'industrie papetière pour greffer des groupements cationiques à l'aide d'époxydes portant des fonctions ammonium quaternaire. Ces polysaccharides modifiés sont ensuite employés pour améliorer les propriétés mécaniques des pâtes à papier^{10,32,33,36,47,55,56}.

La formation d'hydrogels par le greffage de dérivés diglycidyl éther comme agent de réticulation est également décrite en milieu aqueux^{24,39,45}. Ces réactifs époxydes possèdent deux à quatre fonctions qui permettent d'assurer la réticulation chimique des chaînes polysaccharidiques.

Le greffage de fonctions réactives, notamment glycidyle allyle, mais aussi de dérivés acrylate pour la fonctionnalisation de polysaccharide en milieu aqueux n'a quasiment pas été décrit dans la littérature. Très peu de publications décrivent le greffage du méthacrylate de glycidyle (GMA) en milieu aqueux. Hemmati et al.¹⁷ l'ont par exemple étudié, mais il semble cependant difficile, sur la base des spectres RMN décrits, de confirmer le greffage du GMA sur la CMC utilisée. Li et al.⁵¹ ont également greffé le méthacrylate de glycidyle sur le sulfate de chondroïtine, mais les temps de réaction sont extrêmement élevés (1-15 jours).

La grande majorité des études sur les réactions glycidyle-polysaccharide ne porte pas sur l'optimisation des conditions réactionnelles de greffage, mais plutôt sur l'utilisation des polymères modifiés. Une étude complète de l'influence des paramètres de réaction a toutefois été réalisée par Bigand et al.¹⁰. Les auteurs ont étudié le greffage d'un glycidyle portant une fonction ammonium quaternaire sur un galactomannane et un xylane en milieu aqueux. Ils ont fait un plan d'expérience à 5 facteurs (concentration en xylane, en époxyde, en NaOH, temps et température) avec leurs interactions. Il en résulte que ces 5 facteurs sont significatifs et que leur augmentation permet d'améliorer le DS. Néanmoins, l'amélioration du DS se fait au détriment du rendement massique de la réaction (Figure III.1).

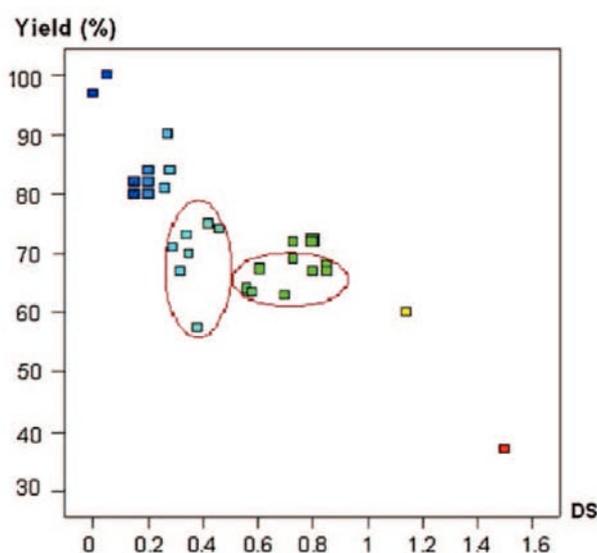


Figure III.1 – Corrélation entre DS et rendement massique pour le greffage d'EPTMA sur un xylane¹⁰

Les auteurs ont défini deux “sets” de conditions réactionnelles optimisées afin d'obtenir un DS de 0,35-0,40 (premier cercle rouge sur la Figure III.1) et un DS de 0,70-0,75 (second cercle rouge) tous deux avec un haut rendement massique (Tableau III.3).

Dans le cadre de notre étude, nous avons donc choisi des conditions réactionnelles de départ basées sur celles de Bigand et al.¹⁰, mais adaptées en fonction des époxydes utilisés (notamment à cause des différences de solubilité en milieu aqueux).

Notre objectif étant de réaliser le greffage de groupements polymérisables par voie aqueuse, trois molécules disponibles commercialement ont été utilisées (Figure III.2).

Le méthacrylate de glycidyle (GMA) est un composé aisément polymérisable par voie radicalaire. Néanmoins, sa fonction ester le rend sensible à l'hydrolyse en milieux aqueux. L'allyle glycidyle éther (GAE) est également disponible commercialement, mais sa fonction allyle est moins réactive qu'un méthacrylate par voie radicalaire. Enfin le propargyle

Tableau III.3 – Conditions réactionnelles optimisées pour des DS de 0,30-0,35 et 0,70-0,75, d’après Bigand et al. ¹⁰

Paramètre/réponse	Objectif (degré d’importance/5)	Conditions optimisées	
		DS 0,35-0,40	DS 0,70-0,75
Concentration	max (3)	200	200
Epoxyde	min (5)	1,08	1,35
NaOH	min (3)	0,30	0,56
Temps	min (3)	1,5	2,6
Température	min (3)	30	41
Pred (exp) DS		0,35 (0,37)	0,7 (1,3)
Pred (exp) Rendement	max (5)	82 (78)	82 (64)

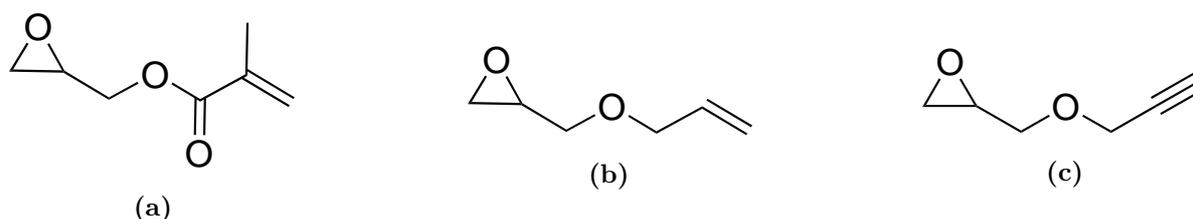


Figure III.2 – a) méthacrylate de glycidyle GMA b) allyle glycidyle éther GAE, c) propargyle glycidyle éther GPE

glycidyle éther (GPE) a également été utilisé, car d’une part sa fonction alcyne pourrait être réactive en conditions radicalaires, d’autre part cette fonctionnalité peut servir de marqueur pour caractériser l’adsorption de polysaccharides modifiés GPE. En effet, la liaison alcyne, bien qu’assez peu intense en spectroscopie infrarouge, est extrêmement visible en spectroscopie Raman entre 2100 et 2200 cm^{-1} , zone où aucune autre bande n’est présente. Cette fonction peut donc être utilisée afin de cartographier sa présence sur un substrat.

2. Étude de la stabilité des glycidyles en milieu aqueux basique

Nous avons donc choisi de modifier la CMC et le XG à l'aide du GAE, du GPE et du GMA en milieu aqueux basique. Cependant, la fonction époxyde de ces glycidyles est sensible à l'hydrolyse. Il est donc nécessaire dans un premier temps d'évaluer la stabilité de ces fonctions dans les conditions de greffage, d'autant plus que la majorité de la littérature citée fait en général seulement mention des problèmes de stabilité des fonctions glycidyle en milieu aqueux basique sans pour autant l'étudier^{37,43,48}. Nous avons distingué l'étude du GAE/GPE de celle du GMA, car ce dernier possède une fonction ester.

2.1 Stabilité du GAE et du GPE en milieu aqueux basique

Comme expliqué dans la section précédente, la modification de polysaccharides en présence de dérivés époxyde est décrite dans la littérature. Ces réactions sont rarement réalisées en phase aqueuse, en raison de la faible stabilité des fonctions époxyde (sensibilité à l'hydrolyse) dans ce milieu. Dans les quelques cas décrits en milieu aqueux, ces modifications sont principalement réalisées en milieu basique et l'hydrolyse des époxydes entre en compétition avec la réaction principale (Figure III.3a). Suite à cela, une attaque nucléophile avec un époxyde hydrolysé peut être envisagée et aboutit à la formation d'un dimère (Figure III.3b). Ceci est néanmoins moins probable face à l'hydrolyse basique du glycidyle.

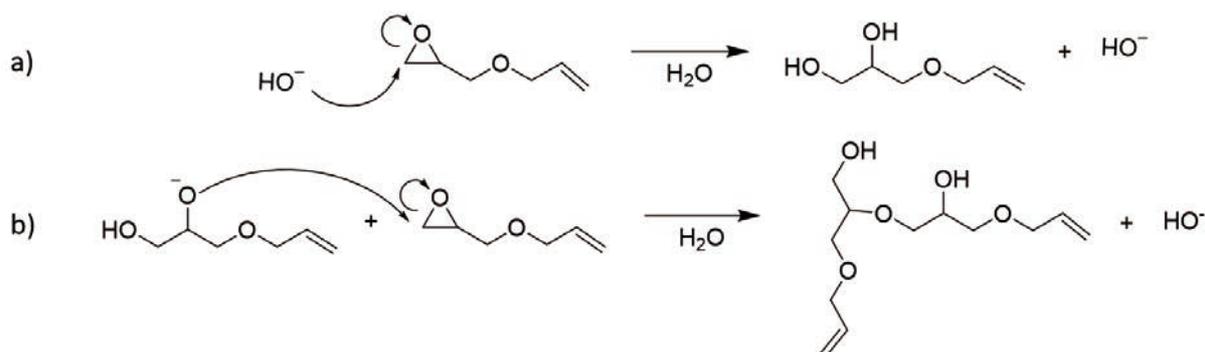


Figure III.3 – Réactions secondaires : a) Hydrolyse basique du GAE, b) Attaque nucléophile du GAE en milieu basique

Afin d'optimiser le greffage, il est important d'évaluer les cinétiques d'hydrolyse des glycidyles (GAE et GPE) dans nos conditions réactionnelles (milieux aqueux basiques). L'hydrolyse du GAE et du GPE a été suivie en fonction du temps par analyse ^1H -RMN. Le spectre ^1H -RMN du GAE dans le D_2O à 25°C (pH 6) est représenté sur la Figure III.4 (Spectre du GPE en annexe E). Les résultats obtenus avec le GAE sont comparés au GPE dans la suite de cette étude.

Les protons **a** (2,78 et 2,97 ppm) et **b** (3,35 ppm), associés à la fonction époxyde, servent à la détermination de la cinétique d'hydrolyse du GAE, en particulier le signal des protons **a**, car bien isolé des autres pics. Lors de l'hydrolyse de la fonction époxyde, l'environnement chimique de ces protons varie, alors que celui des protons de la fonction allyle **e** (5,98 ppm) et **f** (5,30 ppm) reste stable. La cinétique de l'hydrolyse peut donc être suivie de manière quantitative en comparant la variation de l'intégration des pics des protons **a** de l'époxyde en fonction de **e** ou **f** n'appartenant pas à l'époxyde selon l'équation suivante :

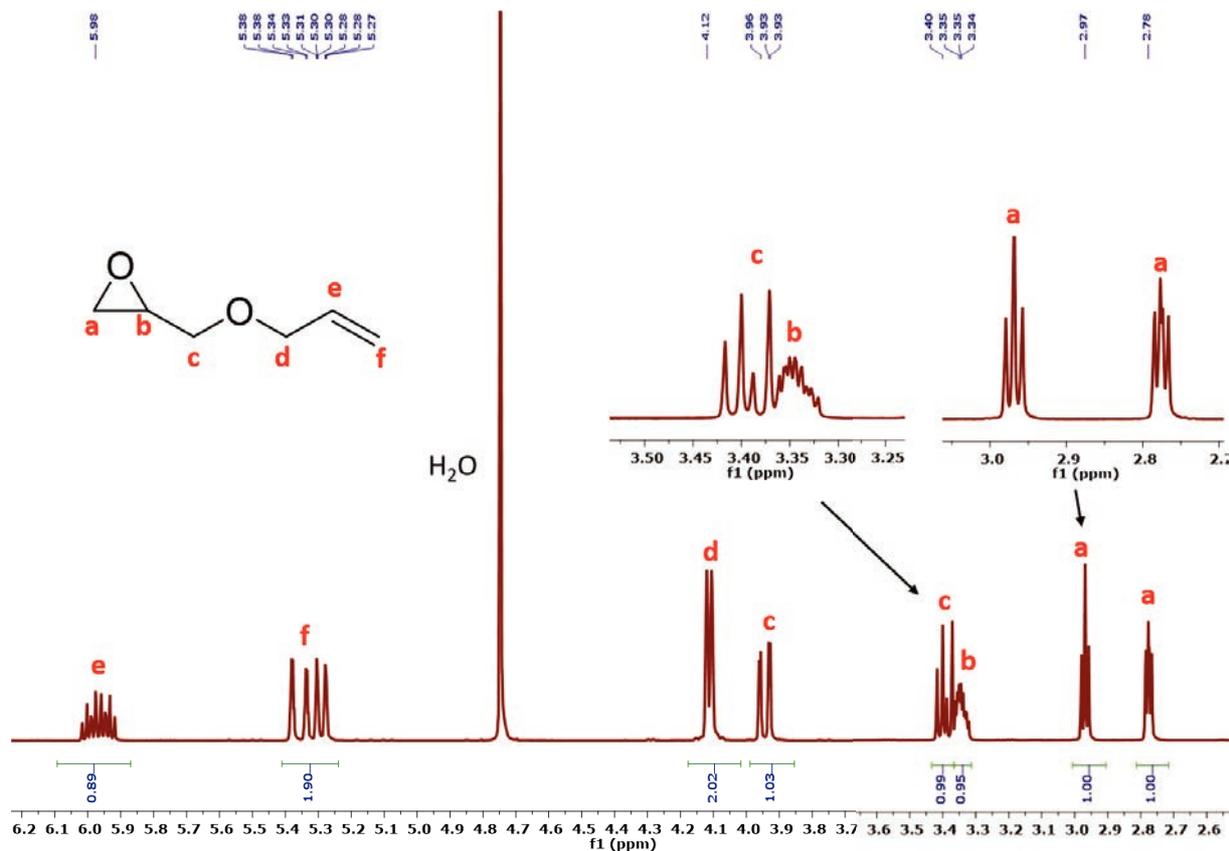


Figure III.4 – Spectre ^1H -RMN du GAE (D_2O , 25°C)

$$\%_{\text{époxyde}} = \frac{I_a}{2 \times I_e} \times 100 = \frac{I_a}{I_f} \times 100 \quad (1)$$

où I_x correspond à l'intégrale du proton x (ici, a e ou f).

En raison de la faible solubilité des dérivés glycidyle en milieu aqueux, ces études de stabilité, ainsi que les réactions faites par la suite, ont été réalisées en milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$ (80/20 w/w). La cinétique d'hydrolyse du GAE a donc été suivie par ^1H -RMN en milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$ (80/20 w/w) à 60°C avec une concentration en NaOH de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 12,5) d'après des conditions adaptées de l'étude de Bigand et al.¹⁰. Les spectres sont présentés en fonction du temps sur la Figure III.5.

Il est possible d'observer la diminution des intégrales correspondant aux protons **a** du cycle époxyde (Figure III.5) en fonction du temps. Dans ces conditions ($\text{NaOH} = 0,05 \text{ mol/L}$, 60°C), le temps de demi-vie (temps au bout duquel 50 % des fonctions époxyde sont consommées) du cycle époxyde est d'environ 1h30 et son hydrolyse est presque complète après 8h ($\approx 90 \%$ des fonctions époxyde consommées). L'apparition de nouveaux pics entre 3,5 et 3,7 ppm souligne la formation d'un nouveau composé. Le multiplet formé suggère l'apparition de nouveaux composés pouvant correspondre à ceux indiqués sur la Figure III.3.

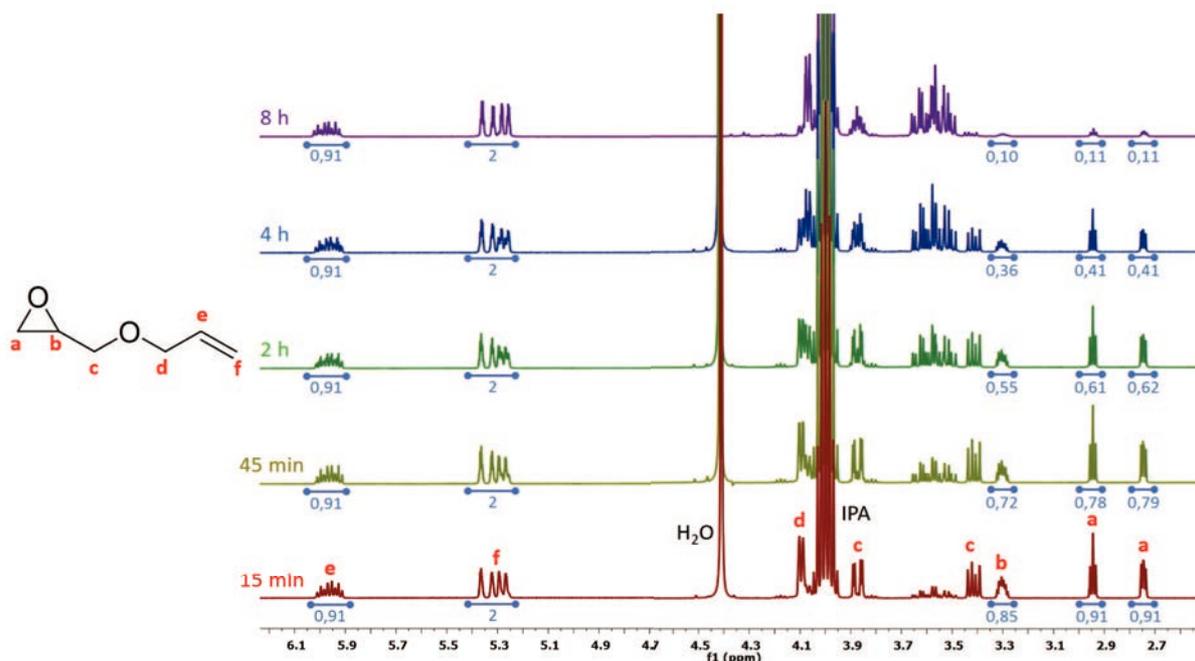


Figure III.5 – Hydrolyse du GAE en milieu D_2O/IPA (80/20 w/w) + $NaOH$ (0.05 mol.L^{-1}) à $60^\circ C$: Spectres 1H -RMN obtenus en fonction du temps

La Figure III.6 illustre la cinétique d'ouverture des fonctions époxyde du GAE en fonction du temps. Nous avons également ajouté les résultats obtenus avec le GPE dans les mêmes conditions.

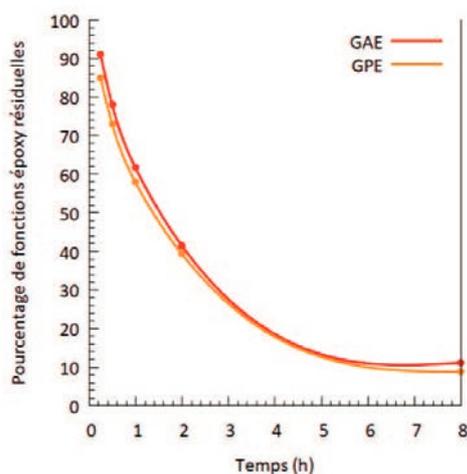


Figure III.6 – Cinétique d'hydrolyse des fonctions époxyde du GAE et du GPE dans un milieu D_2O/IPA (80/20 w/w) + $NaOH$ ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) à $60^\circ C$: Suivi par 1H -RMN

Pour les dérivés allyle comme pour les dérivés alcyne, les fonctions époxydes s'hydrolysent selon la même cinétique, la concentration en époxyde reste importante pendant environ 1h30 et il ne subsiste qu'environ 10 % de fonctions époxyde après 8h d'hydrolyse. Dans ces conditions, il n'est donc pas pertinent de réaliser une réaction de fonctionnalisation de polysaccharide qui dépasserait 8h.

2.2 Stabilité du GMA en milieu aqueux basique

Le cas du GMA est plus complexe, car il possède également une fonction ester sensible à l'hydrolyse.

Dans les conditions basiques préalablement décrites ($\text{NaOH} = 0,05 \text{ mol/L}$), la fonction ester est en effet hydrolysée trop rapidement pour que l'on puisse suivre sa cinétique d'hydrolyse par $^1\text{H-RMN}$ (100% des fonctions hydrolysées en 15 min). Par ailleurs, on observe une neutralisation de la solution suggérant la consommation totale du NaOH (NaOH en défaut par rapport au GMA), ce qui empêche d'étudier l'hydrolyse en milieu basique. Afin d'étudier l'hydrolyse de la fonction ester du GMA, la concentration en NaOH a été augmentée à $0,10 \text{ mol/L}$ (Figure III.7).

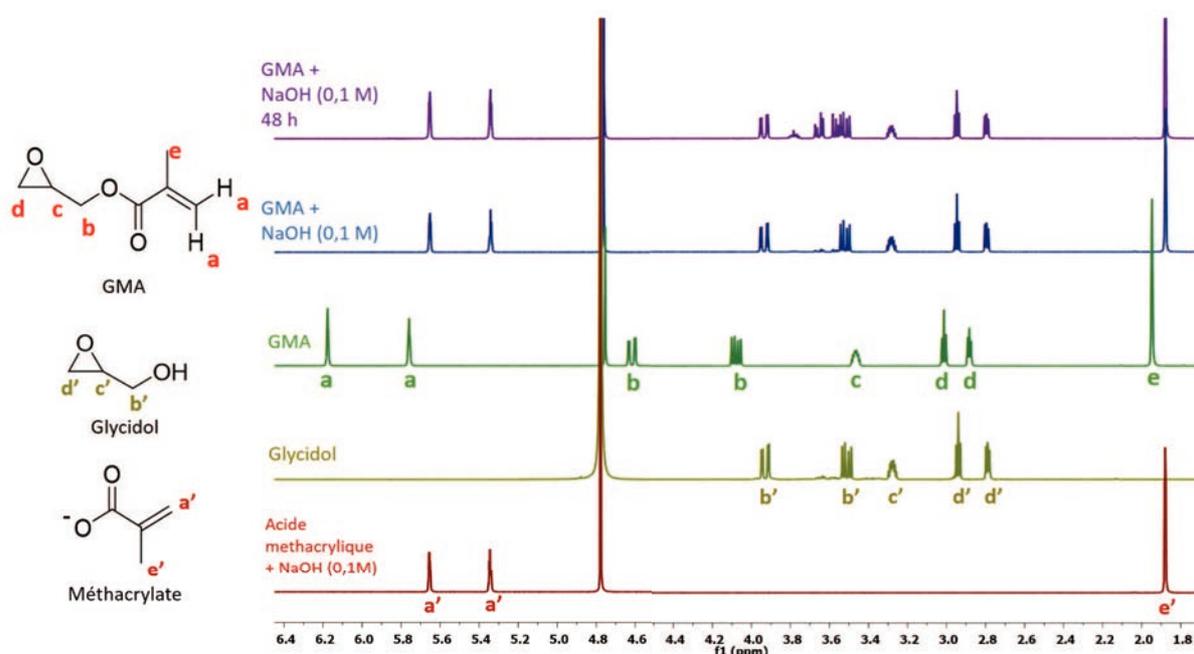


Figure III.7 – Comparaison des spectres $^1\text{H-RMN}$ en milieu aqueux D_2O du GMA initial, après mélange avec NaOH ($0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) et avec les produits d'hydrolyse glycidol et méthacrylate à 60°C

Après ajout de $0,1 \text{ mol/L}$ de NaOH l'apparition de nouveaux pics correspondant parfaitement à la formation de glycidol (**b'**, **c'** et **d'**) et de méthacrylate (**a'** et **e'**). Ces produits confirment l'hydrolyse de l'ester du GMA. Après 48h, de nouveaux pics sont détectés entre 3,5 et 3,8 ppm. Ces pics sont associés à l'ouverture du cycle époxyde du glycidol formé lors de l'hydrolyse de l'ester. Le GMA n'est donc pas stable dans ces conditions réactionnelles. C'est pourquoi il n'a pas semblé judicieux d'étudier le greffage du GMA sur la CMC ou le XG dans l'eau en présence de NaOH . Néanmoins, la stabilité du GMA a été étudiée dans des conditions plus douces à 50°C (Figure III.8) en présence de triéthylamine (TEA , $0,05 \text{ mol/L}$) qui est une base faible et peu nucléophile, décrite

dans l'étude de Hemmati et al.¹⁷.

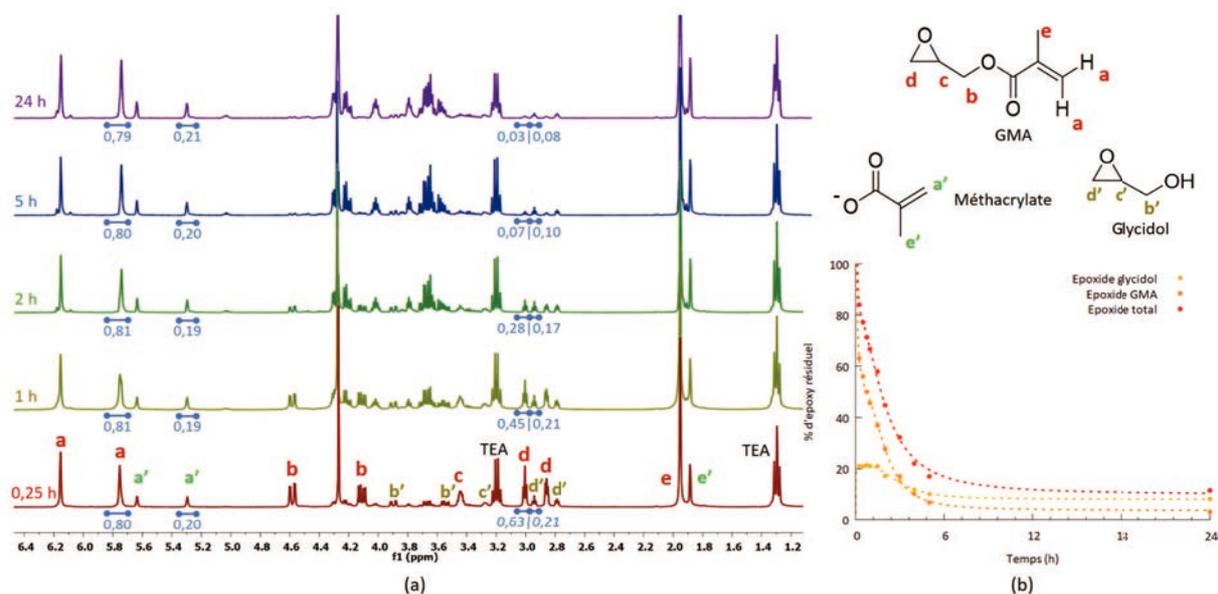


Figure III.8 – Hydrolyse du GAE en milieu $D_2O + TEA$ (0.05 mol.L^{-1}) à $50^\circ C$: a) Spectres 1H -RMN obtenus en fonction du temps b) Cinétique d'hydrolyse des fonctions époxyde du GMA et du glycidol

Nous observons qu'une partie des esters du GMA est hydrolysée dès l'introduction de la TEA ($\approx 20 \%$). En effet, chaque proton vinylique du GMA (**a**) intègre pour 0,80 contre 0,20 pour **a'** appartenant au méthacrylate (spectre RMN à 15 min). De plus, le rapport des intégrales $\frac{a}{a'}$ ne varie pas significativement au cours du temps, suggérant qu'il n'y a pas d'hydrolyse plus poussée de l'ester du GMA.

Il y a donc deux types de glycidyle : le GMA (protons **a-e**) et le glycidol (protons **b'-d'**) issu de son hydrolyse. Il est possible de suivre la cinétique d'ouverture de ces deux glycidyles en intégrant au cours du temps les protons **d** (à 3,01 ppm) du GMA et **d'** (à 2,95 ppm) du glycidol par rapport aux protons vinyliques **a** et **a'** du GMA et du méthacrylate respectivement (Figure III.8.a). À 15 min, il est possible de constater que la quantité d'époxyde total résiduelle n'est que de 84 % ($\frac{0.63+0.21}{100}$), ce qui laisse présager d'une cinétique d'hydrolyse rapide. La Figure III.8.b indique que l'ouverture de l'époxyde du GMA est bien plus rapide que celle du glycidol et qu'il n'y a plus que 10 % de fonctions époxydes résiduelles appartenant au GMA après 4h.

L'hydrolyse de l'ester est donc plus rapide, mais atteint un équilibre quasi instantané ($\approx 20 \%$), alors que l'hydrolyse des fonctions époxydes, plus lente, se poursuit jusqu'à atteindre un faible taux ($\approx 10 \%$) d'époxyde résiduel en solution.

Néanmoins, ces conditions sont assez douces pour éviter l'hydrolyse totale des esters du GMA.

La stabilité du GMA a également été évaluée en milieu organique (DMSO) en présence d'une base (DMAP 1 g/L, 24 h, 25 °C) comme indiqué dans l'annexe H. Après 24h, aucune hydrolyse du GMA n'a été observée que ce soit au niveau de la fonction ester ou de la fonction époxyde. Cela pourrait confirmer la possibilité de réaliser les greffages du GMA en milieu organique, comme décrit dans la littérature. Cependant, ces conditions ne conviennent pas à notre objectif qui consiste à développer un processus écologiquement responsable et industriellement compatible. Le greffage des époxydes fonctionnalisés (GMA, GAE et GPE) sur les polysaccharides (ou dérivés) sera donc seulement étudié en milieu aqueux en présence de TEA.

2.3 Bilan

L'hydrolyse des cycles époxydes des fonctions glycidyle en milieu aqueux basique a été évaluée. Les temps de demi-vie du GAE et du GPE à pH 12,5 et 60°C sont légèrement supérieurs à 1h30. Cela laisse donc la possibilité de réaliser un greffage avec le GAE ou le GPE dans ces conditions réactionnelles. Néanmoins, dans ces conditions, la fonction ester du GMA est hydrolysée presque instantanément. L'utilisation de conditions plus douces (TEA, 50 °C) permet de limiter l'hydrolyse de l'ester et d'obtenir un temps de demi-vie des fonctions époxyde du GMA de 1h30, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que le GPE ou le GAE.

Cette réaction d'hydrolyse sera donc en compétition avec la réaction de greffage des glycidyles sur les polysaccharides. Afin de favoriser la réaction de greffage et d'améliorer son efficacité, il conviendra d'optimiser certains paramètres de la réaction tels que la température, la concentration en polymère, en base et en glycidyle.

3. Fonctionnalisation allyle

Plusieurs études ont décrit le greffage du GAE sur des polysaccharides pour des DS allant jusqu'à 3. Il n'existe pas à notre connaissance de travaux décrivant le greffage du GAE sur la CMC ou le XG en condition aqueuse.

Qi et al.⁴⁰ ont par exemple atteint un DS maximum de 0,67 en greffant du GAE sur de la cellulose concentrée (60 g/l, $M_w = 53\ 000$ g/mol) en milieu eau/urée en présence d'un large excès de NaOH et de glycidyle par rapport aux fonctions alcool de la cellulose.

Huijbrechts et al.³⁸ ont obtenu un DS de 0,20 en greffant du GAE (0,16 eq/OH) sur de l'amidon (faible masse molaire) dans des conditions de température et de temps non précisées.

Enfin, l'étude de Duanmu et al.³⁵ présentent les DS les plus élevés sur de l'amidon (M_w non renseigné) greffé GAE. Avec des conditions de 0,66 eq/OH en NaOH et 1 eq/OH en GAE à 65°C, ils obtiennent un DS de 1,5. Ce résultat peut en partie s'expliquer par la haute concentration en amidon utilisée (250 g/L). De plus, en poussant les quantités de GAE à 18 eq/OH à 85 °C, les auteurs atteignent un DS de 3 qui est le maximum théorique. Il n'y a cependant pas d'information concernant la solubilité des produits synthétisés.

Dans notre étude, la modification des polymères est ici réalisée en milieu aqueux basique : 1 eq/OH de GAE (conditions stœchiométriques entre OH du polysaccharide et le GAE) a été ajouté à un polymère (200 mg) dissout dans un mélange H₂O/IPA ($V_{tot} = 20$ mL, 80/20 w/w) à 60°C en présence de NaOH (0,05 mol/L, 0,33 eq/OH). L'isopropanol (IPA) est utilisé pour améliorer la solubilité du GAE dans le solvant de réaction, car le GAE n'est que modérément soluble dans l'eau. La quantité d'IPA employée n'entraîne pas de problème de solubilité pour les polymères utilisés. Le protocole expérimental complet est décrit dans le Chapitre V.

3.1 Modification de la carboxyméthylcellulose (CMC)

3.1.1 Conditions de synthèse

Pour rappel, la carboxyméthylcellulose (CMC) est issue de la carboxyméthylation de la cellulose (Figure III.9). La cellulose est fonctionnalisée à l'aide de l'acide chloroacétique par substitution nucléophile. L'introduction des groupements carboxy-

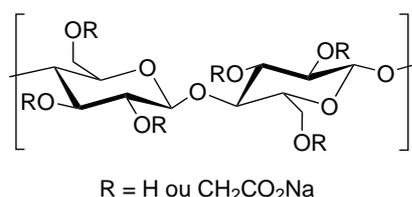


Figure III.9 – Carboxyméthylcellulose

lates confère à la CMC sa solubilité en milieu aqueux. En revanche, elle est insoluble dans les solvants organiques, tels que l'isopropanol, l'acétone ou le DMSO.

La CMC utilisée dans cette étude est disponible commercialement sous forme de sel. Elle possède une masse molaire moyenne en masse égale à 310 000 g/mol avec un degré de substitution (DS) de 0,7. Des CMC avec des DS supérieurs (0,9 ou 1,2) sont également disponibles. Néanmoins, dans le cadre de la fonctionnalisation par des glycidyles, nous avons choisi le DS le plus faible, afin d'avoir le plus grand nombre de fonctions OH disponibles.

Le schéma réactionnel^a est présenté sur la Figure III.10.

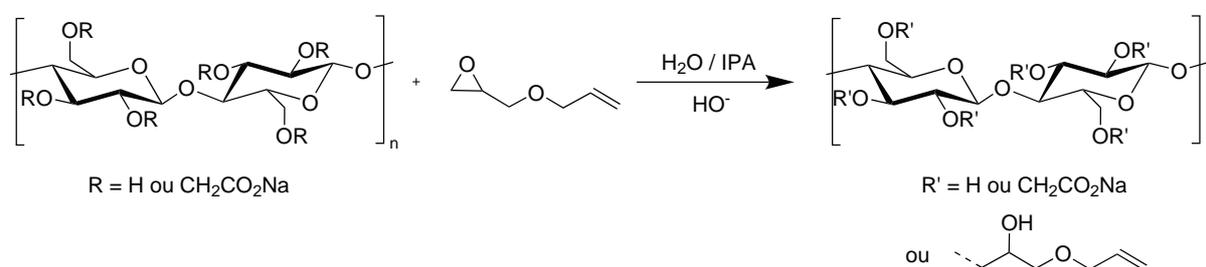


Figure III.10 – Schéma de réaction de la CMC avec le GAE

Après réaction, le produit est purifié par précipitation dans l'acétone puis lavage à l'eau distillée et à l'acétone ou à l'IPA. Le produit est ensuite dissout une seconde fois dans de l'eau pure puis reprécipité dans l'acétone et lavé.

En parallèle, nous avons réalisé une expérience témoin avec un glycérol monoallyle éther (produit obtenu par hydrolyse du GAE : NaOH à 60°C pendant 72h) mis au contact de la CMC, dans le but d'évaluer une éventuelle adsorption du GAE hydrolysé sur la CMC et de vérifier que les conditions de purification du produit final soient bien adaptées et efficaces.

3.1.2 Caractérisations de la CMC modifiée

Après réaction et purification, les produits modifiés sont caractérisés par spectroscopie Raman^b (Figure III.11) dont le principe est décrit dans l'annexe F. Bien que le signal soit

a. Il est également possible que les alcoolates de la CMC attaquent l'époxyde du côté le plus encombré ou que l'on observe une réaction d'estérification avec les carboxylates de la CMC et l'époxyde. Néanmoins, dans un souci de clarté, seule la réaction la plus probable est décrite sur le schéma réactionnel.

b. La spectroscopie FTIR n'est pas adaptée dans le cas de la CMC, car le pic de C=O est trop large pour observer la liaison C=C du GAE. En revanche, la spectroscopie Raman est beaucoup moins sensible aux liaisons hydroxyle et carbonyle, et plus sensible vis à vis des alcènes et alcynes⁵⁸. Cela rend donc cette technique particulièrement adaptée dans le cadre de notre étude et complémentaire du FTIR.

bruité, il est possible d'observer la présence d'un pic de faible intensité à 1640 cm^{-1} qui correspond à l'introduction d'une double liaison C=C.

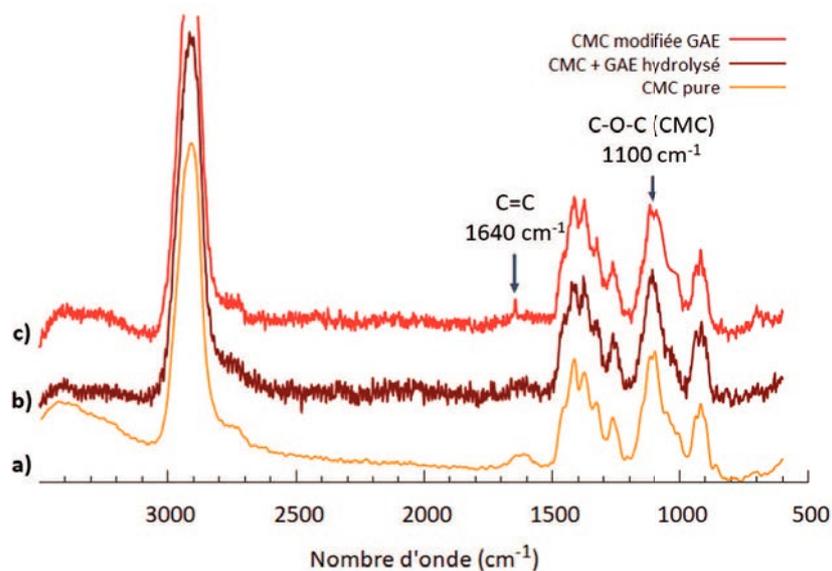


Figure III.11 – Spectres Raman de a) la CMC pure, b) la CMC traitée avec un GAE hydrolysé b) CMC allyle $D_s = 0,07$ (1 eq/OH en GAE, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 7h)

Afin de valider le greffage du GAE sur la CMC, nous avons également procédé à une analyse des polymères précurseurs et des produits finaux par spectroscopie $^1\text{H-RMN}$. L'analyse de la CMC par $^1\text{H-RMN}$ (Figure III.12) a été réalisée dans le D_2O à 75°C . Les protons anomère (**1**), bien qu'assez larges, sont bien différenciés du signal du solvant et des autres pics de la CMC. Cela rend possible la quantification de la modification en considérant ce proton comme référence interne. Il est à noter que le déplacement chimique des différents protons varie suivant la position et le nombre de fonctions carboxylate sur une unité de la CMC.

Dans le cas de l'expérience témoin avec un glycérol monoallyle éther (produit obtenu par hydrolyse du GAE), aucun pic relatif à la présence de groupements allyle n'a été détecté par spectroscopie $^1\text{H-RMN}$, suggérant que les composés résultant de l'hydrolyse du GAE ne s'adsorbent pas sur la CMC (après purification).

Lors de la modification, nous observons l'apparition en $^1\text{H-RMN}$ des signaux allyle à 5,33 et 6,00 ppm. Le temps de la réaction a été varié, afin de réaliser un suivi cinétique de la fonctionnalisation allyle par $^1\text{H-RMN}$ (Figure III.13a).

Le calcul du DS s'effectue à partir de l'équation suivante :

$$DS = \frac{I_{allyle}}{I_{anomère}} \quad (1)$$

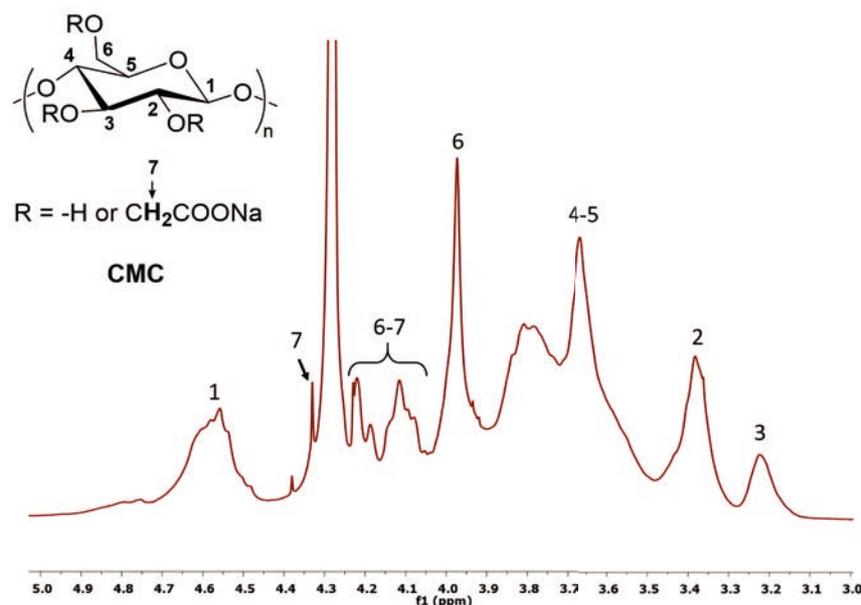


Figure III.12 – Analyse ^1H -RMN de la CMC dans le D_2O à 75°C

Avec I_{allyle} l'intégrale d'un proton appartenant à la fonction allyle entre 5,9 et 6,1 ppm et $I_{\text{anomère}}$ l'intégrale des protons anomère autour de 4,6 ppm.

L'analyse de l'intégrale des pics RMN associés à la fonction allyle permet de suivre la cinétique de modification de la CMC par le GAE (Figure III.13b). Le DS augmente en fonction du temps et se stabilise après 2h de réaction à $\approx 0,07$. Il n'est plus possible d'observer de variation du DS après 7h de réaction, ce qui est logique compte tenu de l'hydrolyse du GAE dans le milieu utilisé, comme cela a été montré dans la section précédente.

Le DS maximum obtenu dans nos conditions est de 0,07 en sachant que le DS maximum théorique est de 2,3 car 0,7 alcool par unité CMC portent des groupements carboxyméthyle. Pour rappel, notre objectif est de greffer un nombre de fonctions allyle suffisant afin de garantir la réactivité des CMC modifiées par voie radicalaire (tout en gardant une bonne solubilité en milieu aqueux). La modification est donc assez limitée, mais la CMC modifiée a l'avantage d'être toujours soluble dans l'eau. Il serait cependant utile de connaître et d'optimiser les paramètres influençant la modification.

3.1.3 Modification des paramètres de la réaction

Influence de la quantité de GAE et de NaOH

Nous avons ensuite cherché à moduler le DS en variant les quantités initiales de GAE ou de NaOH par rapport aux fonctions OH de la CMC. En effet, augmenter la quantité de GAE permet de compenser sa dégradation en milieu aqueux. L'augmentation de la

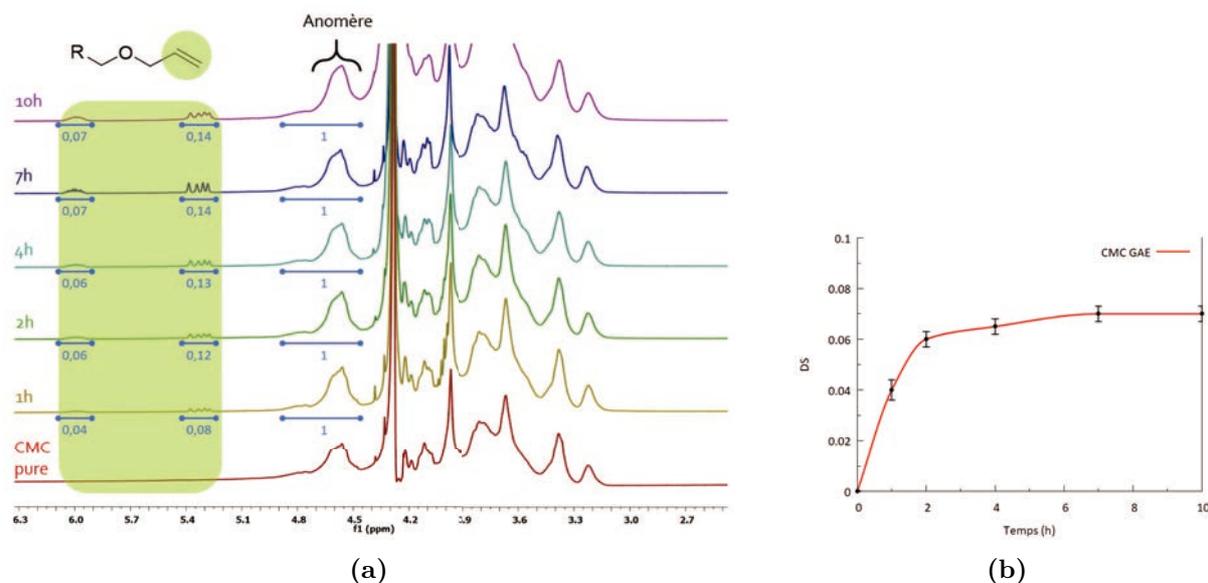


Figure III.13 – a) Spectres ^1H -RMN (D_2O , 75°C) de la CMC modifiée GAE après différents temps de réaction ; b) Cinétique de modification de la CMC par le GAE (1 eq/OH) à 60°C dans un milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$ (80/20 w/w)

quantité de NaOH favorise, quant à elle, la réaction de greffage du GAE, mais également l'hydrolyse du GAE. Nous allons donc pouvoir observer quel type de réaction est favorisé.

Dans un premier temps, l'introduction du GAE en large excès par rapport au nombre de fonctions alcool disponibles devrait permettre de compenser la perte d'efficacité du greffage due à l'hydrolyse des fonctions époxyde et donc d'obtenir un DS plus élevé. Pour ce faire, le GAE a été introduit de 1 à 9 eq/OH (réaction **1-4**) sans modifier les autres conditions réactionnelles (Tableau III.4). Il est à noter que les CMC allyle issues des réactions **1-4** aboutissent à un DS maximum de 0,27 tout en restant solubles dans l'eau jusqu'à au moins 10 g/L.

L'augmentation de la quantité initiale de GAE introduite (**1-4**) permet donc d'obtenir des CMC allyle avec un DS plus élevé. Un palier semble atteint à partir de 6 eq/OH, qui conduit à un DS de 0,30 (réaction **3**). Toutefois, cette valeur de DS limite pourrait provenir d'une accessibilité des fonctions hydroxyle de la CMC affaiblie au fur et à mesure de la modification de la CMC (la solution est visqueuse à 10 g/L avec une concentration critique $C^* = 0,2$ g/L pour cette CMC⁵⁹), mais aussi de la concentration en NaOH qui peut être limitante.

Tableau III.4 – Conditions expérimentales de l'éthérisation de la CMC par le GAE dans 80/20 w/w H₂O/IPA à 60 °C

Expérience	GAE (eq/OH)	NaOH (eq/OH)	Rapport GAE/NaOH	[CMC] (g/L)	DS ^c
1	1	0,33	3	10	0,07
2	3	0,33	9	10	0,13
3	6	0,33	18	10	0,30
4	9	0,33	27	10	0,27
5	3	1	3	10	0,20
6	6	2	3	10	0,30
7	9	3	3	10	0,34
8	1	1	1	10	0,06

Nous avons donc augmenté la quantité de NaOH initialement introduite à 1 eq/OH en GAE (réactions **1** et **8**). En utilisant les conditions de la réaction **8**, le DS est de 0,06, équivalent à ce qui est trouvé avec 0,33 eq/OH en NaOH (réaction **1**). L'ajout de NaOH peut impacter favorablement la cinétique de greffage, mais augmente aussi les probabilités d'hydrolyse des fonctions époxydes.

Afin de limiter la réaction secondaire d'hydrolyse et de favoriser la réaction d'éthérisation, les conditions expérimentales ont été modifiées en gardant un rapport $\frac{n_{GAE}}{n_{NaOH}}$ constant à 3, à même concentration en CMC (réaction **1** et **5-7**).

Dans ces conditions, le DS est sensiblement amélioré avec 3 eq/OH en GAE, passant de 0,13 (**2**) à 0,20 (**5**) lorsque la concentration en NaOH varie de 0,33 à 1 eq/OH.

Toutefois, la différence est assez peu flagrante à 6 ou 9 eq/OH en GAE (réaction **6** et **7**). Il est à noter que la CMC possède un DS de 0,7 en groupements carboxylate et donc que la CMC allyle issue de la réaction **7** possède un DS total de 1.04, soit plus d'un tiers de groupements hydroxyle modifiés. À partir d'un certain degré de modification, il est possible que l'accessibilité des groupements hydroxyle de la CMC et sa plus faible solubilité (problème d'agrégation visible à DS > 0,3) deviennent des facteurs limitants du greffage.

c. après 7 h de réaction

Influence des autres paramètres (solvant, température, concentration en CMC)

Les paramètres tels que la température, la concentration en CMC ou le rapport H₂O/IPA ont également été étudiés (Tableau III.5).

Tableau III.5 – Conditions expérimentales de l'éthérisation de la CMC par le GAE (influence température, solvant et concentration en CMC)

Expérience	GAE (eq/OH)	NaOH (eq/OH)	[CMC] (g/L)	H ₂ O/IPA (w/w)	T (°C)	DS ^d
9	1	0,33	10	100/0	60	0,07
10	3	0,33	10	100/0	60	0,10
11	1	0,33	10	80/20	30	0,04
12	1	0,33	25	80/20	60	0,14

Dans un premier temps, nous avons choisi de réaliser la modification dans un milieu H₂O/IPA (80/20 w/w) en raison de la faible solubilité du GAE^e dans l'eau (voir annexe I).

Nous avons ensuite étudié la possibilité de modifier la CMC en milieu purement aqueux. Dans ces conditions : 1 eq/OH - 20 g/L GAE, 0,33 eq/OH NaOH, 60 °C, le DS obtenu (0,07 réaction **9**) est similaire à celui observé pour l'expérience (**1**). À plus forte concentration en GAE (3 eq/OH), nous observons un DS de 0,10 (100 % H₂O - réaction **10**) contre 0,13 en milieu H₂O/IPA (80/20 w/w - **2**). Il est donc possible d'effectuer la modification en milieu purement aqueux, même si les DS obtenus sont légèrement inférieurs à ceux observés en milieu hydroalcoolique.

La température pourrait jouer un rôle capital sur l'efficacité de la modification. En effet, une température plus faible permet de limiter l'hydrolyse des époxydes en milieux basique et de diminuer les dépenses énergétiques liées à la réaction de greffage. En réalisant la réaction à 30 °C au lieu de 60 °C, le DS obtenu après 7h de réaction est de 0,04 (**11**) contre 0,07 à 60 °C (**1**). La quantité greffée est donc plus faible à temps équivalent. Cela peut s'expliquer par un ralentissement de la cinétique de réaction et non par une baisse de solubilité du GAE à cette température, car il est parfaitement soluble à la concentration utilisée (\approx 20 g/L). Il est nécessaire de trouver un compromis entre l'hydrolyse et la réaction de greffage. Aussi comme une température faible (\approx 30 °C) limite l'efficacité de la réaction. Nous avons choisi de fixer la température de réaction à 60 °C.

La concentration standard de CMC utilisée est de 10 g/L. Cette concentration faible permet d'avoir une solution peu visqueuse. Rehausser cette concentration à 25 g/L in-

d. après 7 h de réaction

e. 1 eq/OH en GAE correspond à une concentration d'environ 20 g/L.

duit également une augmentation de la concentration de toutes les espèces présentes en solution. En changeant la concentration de 10 à 25 g/L en CMC (réaction **12**), le DS de la CMC allyle passe de 0,07 à 0,14 (réaction **9**). Cet effet a également été rapporté par Bigand et al.¹⁰ portant sur la fonctionnalisation du xylane par un époxyde cationique. Les auteurs expliquent également que l'augmentation de concentration diminue le rendement massique de la réaction^f. Et cette tendance se confirme dans le cas de la CMC modifiée avec le GAE puisque le rendement passe d'environ 75 %, à une concentration de CMC de 10 g/L, à 50 % pour 25 g/L de CMC en solution.

Conclusions

Dans des conditions poussées, la CMC allyle peut être obtenue avec différents DS allant jusqu'à 0,34 (réaction **7**). Ce DS est obtenu avec l'utilisation d'un large excès de GAE (9 eq/OH), de NaOH (3 eq/OH) et une haute température (60 °C) dans un solvant H₂O/IPA (80/20 w/w).

L'augmentation de la concentration en CMC (de 10 à 25 g/L) permet également d'améliorer le DS au détriment de son rendement massique comme rapporté dans la littérature¹⁰.

Enfin, nous avons pu montrer que la réaction de modification de la CMC est possible en milieu purement aqueux, même si l'on peut remarquer une légère diminution du DS, vraisemblablement due à une plus faible solubilité du GAE.

Le panel de CMC allyle synthétisé de DS compris entre 0,04 et 0,34 permettra de déterminer l'influence du taux de fonctionnalisation sur l'adsorption de ces polysaccharides modifiés sur différents substrats.

f. rapport du nombre de moles de polymère récupéré sur le nombre de moles de polymère initialement introduit

3.2 Modification du xyloglucane (XG)

Pour rappel, le xyloglucane est un polysaccharide à structure ramifiée dont la chaîne principale est constituée d'unités glucose liées en $\beta(1 \rightarrow 4)$ et dont les ramifications sont principalement composées d'unités xylose liées en $\alpha(1 \rightarrow 6)$ et de galactose liés en $\beta(1 \rightarrow 2)$ au xylose (Figure III.14). Le xyloglucane est essentiellement présent dans la paroi primaire des plantes dans laquelle il interagit avec la cellulose. Par ailleurs, il est principalement extrait de la graine de tamarin et se présente sous forme de poudre.

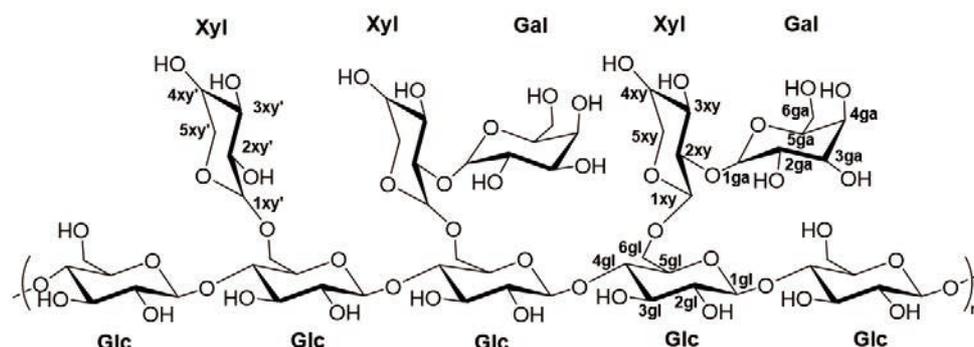


Figure III.14 – Xyloglucane

Le xyloglucane que nous avons utilisé, possède une masse molaire de 795 kg/mol et sa composition est la suivante^g : glucose (49 %), xylose (31 %), galactose (17 %) et autres saccharides (3 %) dont probablement du fucose. Le xyloglucane est parfaitement soluble dans l'eau et peut être également dissout dans le DMSO.

3.2.1 Caractérisation du xyloglucane

L'analyse du xyloglucane par $^1\text{H-RMN}$ (Figure III.15) confirme la présence de quatre hydrogènes anomère différents (**1xy**, **1xy'**, **1gl** et **1ga**) correspondant aux unités saccharides présentes sur la chaîne⁶⁰. Le xylose possède deux pics distincts (**1xy** et **1xy'**) déterminés respectivement par la présence ou l'absence de substitution en $\beta(1 \rightarrow 2)$.

g. Données fournisseur Megazyme

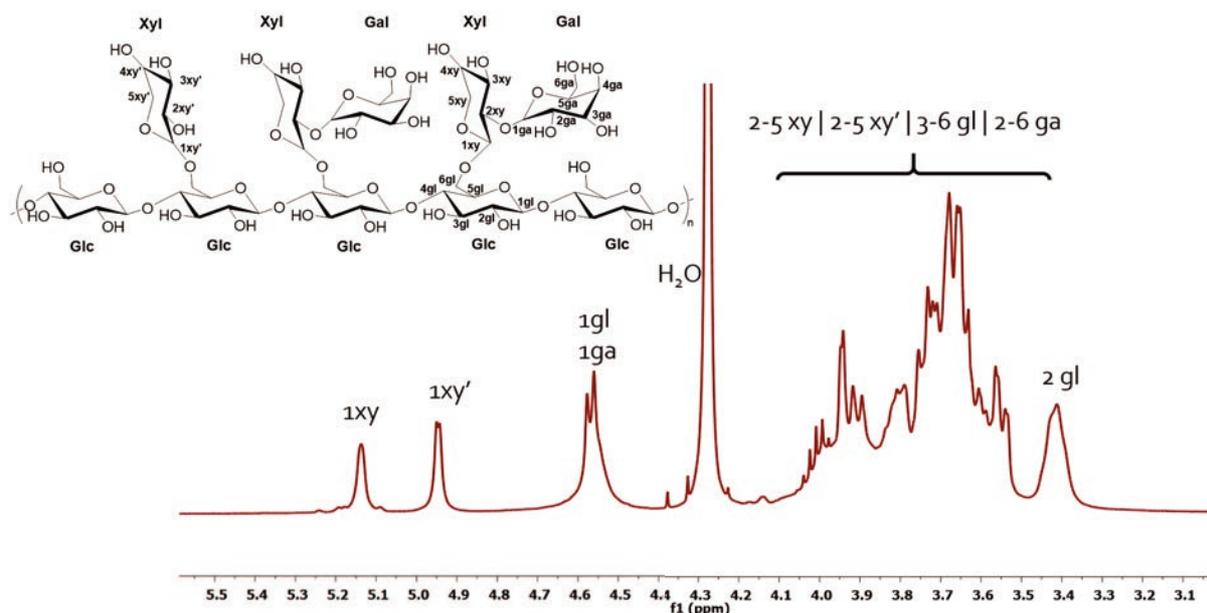


Figure III.15 – Spectre ^1H -RMN du xyloglucane dans le D_2O à 75°C . Glc : glucose, Xyl : xylose, Gal : galactose

Ces pics anomères sont bien isolés et la somme de leurs intégrales a été fixée 1, ce qui permet de quantifier le DS.

3.2.2 Caractérisation du xyloglucane modifié

Afin de comparer la modification du xyloglucane (XG) à celle de la CMC, nous avons employé les conditions de greffage suivantes : 0,33 eq/OH NaOH, 1 eq/OH - 20 g/L GAE à 60°C dans $\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$ (80/20 w/w) durant 7h.

L'analyse par FTIR n'est pas pertinente pour observer la présence de fonction allyle greffé sur le XG, car un large pic à 1640 cm^{-1} est présent sur le XG non modifié dû à la présence d'eau adsorbée⁶¹. Le greffage a donc été caractérisé par spectroscopie Raman (Figure III.16).

Les spectres Raman montrent l'apparition d'un nouveau pic à 1640 cm^{-1} caractéristique des fonctions alcène. La signature chimique du GAE est donc bien présente en Raman et nous avons utilisé la spectroscopie ^1H -RMN pour calculer le DS de ce xyloglucane modifié.

La cinétique de fonctionnalisation du xyloglucane est présentée sur la Figure III.17a.

Il est possible de suivre l'évolution de la réaction d'éthérification en fonction du temps par ^1H -RMN par intégration des protons allyle du GAE et des protons anomères du XG.

$$DS = \frac{I_{allyle}}{I_{anomère}} \quad (2)$$

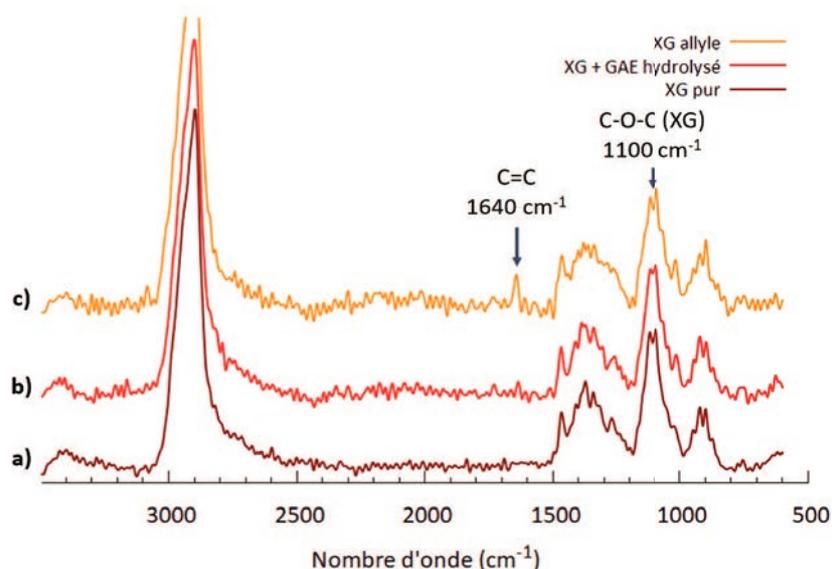
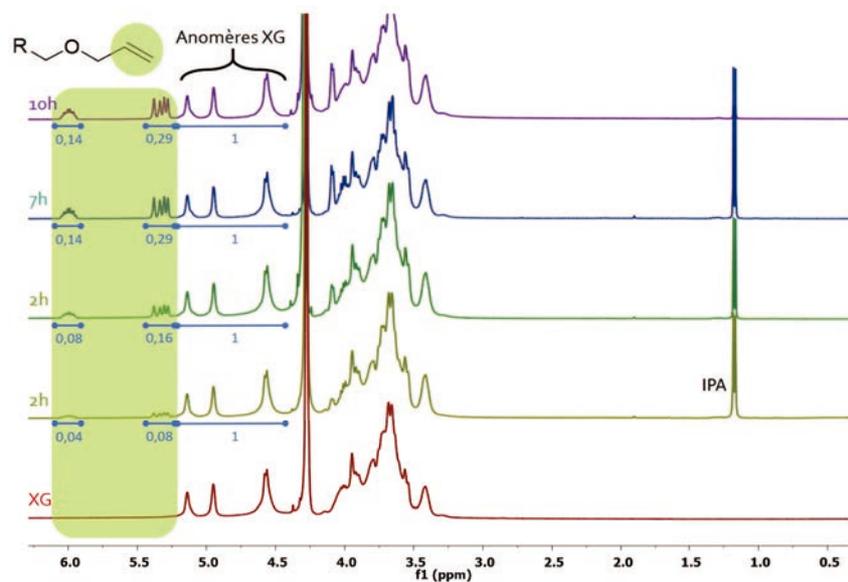


Figure III.16 – Spectres Raman du a) xyloglucane, b) xyloglucane en présence de GAE hydrolysé, c) xyloglucane modifié avec le GAE (1 eq/OH en GAE, 60 °C, 7h)

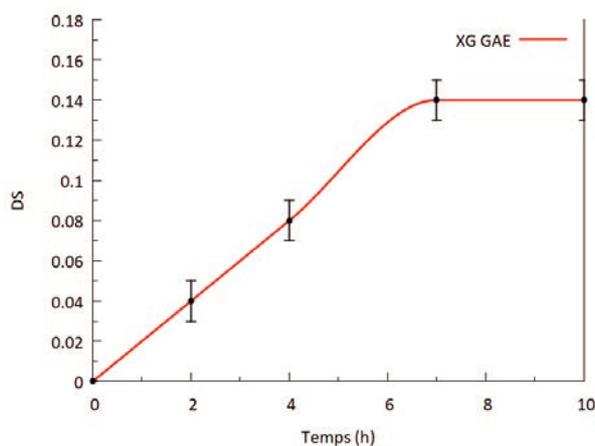
avec I_{allyle} l'intégrale correspondant à 1 H de la fonction allyle du GAE entre 5,9 et 6,1 ppm et $I_{anomère}$ correspondant à la somme de protons anomères (1xy, 1xy', 1gl et 1ga) du XG.

La courbe en résultant (Figure III.17b) montre que le DS augmente assez linéairement jusqu'à 7 h de réaction puis se stabilise à environ 0,14. En comparaison avec la CMC, la cinétique de modification est plus lente, mais le DS maximum obtenu dans ces conditions est deux fois plus élevé.

L'efficacité de greffage du GAE sur le XG est donc meilleure que sur la CMC pour des conditions réactionnelles similaires. Cela peut en partie s'expliquer par le fait que la CMC est déjà partiellement modifiée par des fonctions carboxylate (DS 0,7), ce qui rend l'accès aux alcoolates de la CMC plus difficile. Le XG aurait donc un potentiel de modification plus grand que la CMC (0,14 pour le XG contre 0,07 pour la CMC).



(a)



(b)

Figure III.17 – a) Spectres ^1H -RMN (D_2O , 75°C) du XG modifié GAE après différents temps de réaction (1 eq/OH GAE, 0,33 eq/OH NaOH, 60°C) ; b) Cinétique de greffage du XG sur le GAE dans les mêmes conditions

3.2.3 Influence des quantités de GAE et de NaOH

Nous avons fait varier les quantités de GAE et NaOH lors du greffage du GAE sur le xyloglucane. Les résultats obtenus avec le XG sont présentés dans le Tableau III.6.

Tableau III.6 – Conditions expérimentales de l'éthérisation du XG dans 80/20 Eau/IPA à 60 °C après 7h

Expérience	GAE (eq/OH)	NaOH (eq/OH)	Rapport GAE/NaOH	[XG] (g/L)	DS
1	1	0,33	3	10	0,14
2	3	0,33	9	10	0,29
3	6	0,33	18	10	0,40
4	9	0,33	27	10	0,43
5	3	1	3	10	0,29
6	6	2	3	10	0,44
7	9	3	3	10	0,54
8	1	1	1	10	0,11

Nous remarquons qu'il est possible d'atteindre des DS élevés en augmentant simplement la quantité de GAE introduite initialement (réactions **1-4**). En effet avec un large excès de GAE (9 eq/OH en GAE, réaction **4**), le DS est de 0,43 malgré le défaut en NaOH. Comme pour la CMC, le DS semble se stabiliser à partir de 6 eq/OH en GAE, car la quantité de NaOH (0,33 eq/OH) devient trop limitante.

Nous avons donc augmenté la concentration en NaOH en même temps que la quantité de GAE. Le rapport $\frac{n_{GAE}}{n_{NaOH}}$ a été fixé à 3 (réactions **1** et **5-7**). Dans ces conditions, le DS maximum obtenu avec 9 eq/OH en GAE passe de 0,43 (**4**) à 0,54 (**7**). Cependant à partir d'un DS d'environ 0,40, on observe macroscopiquement une perte de solubilité du xyloglucane modifié GAE dans l'eau à des concentrations 5 g/L à 60 °C. Il n'y a donc aucun intérêt à cibler des DS > 0,40.

Nous nous sommes également placés en conditions stœchiométriques (réaction **8**) avec un rapport de 1 (1 eq/OH GAE pour 1 eq/OH NaOH). Nous observons une diminution du DS à une valeur de 0,11, ce qui confirme la plus faible réactivité du GAE avec la CMC (DS = 0,06).

3.2.4 Influence des autres paramètres de la réaction

Les paramètres tels que la température, la concentration en XG ou le solvant ont également été étudiés (Tableau III.7).

Tableau III.7 – Conditions expérimentales de l'éthérisation du XG par le GAE (influence température, solvant et concentration)

Expérience	GAE (eq/OH)	NaOH (eq/OH)	[XG] (g/L)	H ₂ O/IPA (w/w)	T (°C)	DS ^h
9	1	0,33	10	100/0	60	0,11
10	1	0,33	10	80/20	30	0,05
11	1	0,33	25	80/20	30	0,22

De la même manière que pour la CMC, nous avons modifié le XG en solution dans l'eau dans le but de vérifier l'influence du solvant. Le DS du XG dans ces conditions (réaction **9**) est de 0,11 comparé au 0,14 obtenu en milieu hydroalcoolique (réaction **1**). L'effet du solvant reste donc assez faible dans ces conditions (comme observé avec la CMC) et il est bien possible de réaliser la modification en milieu purement aqueux.

Pour le paramètre température, nous observons que le DS passe de 0,14 à 60 °C (**1**) à 0,05 à 30 °C (**10**). Nous avons pu voir que la réaction du XG sur le GAE à 60 °C atteint un plateau à partir de 7h de réaction. La réduction de la température ralentit d'autant plus la cinétique de greffage, ce qui conduit à un faible degré de modification à 7 h de réaction.

Une augmentation de la concentration en xyloglucane en conservant les mêmes rapports en NaOH ou en GAE (réaction **11**) conduit à une amélioration du DS, puisque le DS passe de 0,14 (**1**) à 0,22 (**11**), pour une concentration en XG de 10 g/L à 25 g/L respectivement. L'augmentation de la concentration des réactifs en solution est donc favorable au greffage, en revanche cela se fait au détriment du rendement massique de la réaction, respectivement 80 % à 10 g/l en XG et 60 % à 25 g/L (comme observé dans le cas de la CMC).

3.3 Conclusions

Nous avons donc synthétisé des CMC modifiées avec un DS allant jusqu'à 0,34 (9 eq/OH GAE, 3 eq/OH NaOH, 10 g/L CMC, 60 °C) et des XG modifiés allant jusqu'à

h. après 7 h de réaction

0,54 (9 eq/OH GAE, 3 eq/OH NaOH, 10 g/L XG, 60 °C). La quantité de NaOH joue un rôle prépondérant sur la modification à partir du moment où le GAE est en excès. Dans tous les cas, comparativement à la CMC, le xyloglucane est plus aisément modifiable et permet d'atteindre des DS plus élevés, car les groupements hydroxyle du XG sont plus accessibles et plus nombreux que ceux de la CMC qui est déjà partiellement modifiée (DS = 0,7). Néanmoins, à DS élevé ($> 0,30$ pour la CMC et 0,40 pour le XG), les polymères modifiés ont une solubilité limitée dans l'eau, c'est pourquoi ils ont été écartés dans la suite de cette étude.

La comparaison des DS obtenus avec ceux de la littérature et notamment les données de Bigand et al.¹⁰ montre que nos DS sont systématiquement plus faibles. Ceci peut s'expliquer par le fait que le glycidyle, utilisé par les auteurs, est totalement soluble dans l'eau contrairement au GAE.

4. Fonctionnalisation alcyne

Le propargyle éther de glycidyle GPE porte une fonction alcyne qui permet d'envisager des réactions par voie radicalaire comme pour le GAE. C'est aussi une fonction très sensible en Raman qui permettra la caractérisation de l'adsorption que nous étudierons dans le chapitre IV.

Les polymères étudiés (CMC et XG) ont été fonctionnalisés avec le GPE. Nous avons également réalisé un greffage mixte avec le GAE et le GPE dans le but d'avoir des structures mixtes pouvant assurer, à la fois le rôle de polymères réactifs par voie radicalaire et de marqueurs.

4.1 Modification de la carboxyméthylcellulose

L'éthérisation de la CMC par le GPE (Figure III.18) a été réalisée dans des conditions similaires à celles utilisées pour la fonctionnalisation avec le GAE : 1 ou 3 eq/OH GPE, 0,33 ou 1 eq/OH NaOH, mélange eau/IPA 80/20 à 60°C durant 7h (réaction 1 et 2).

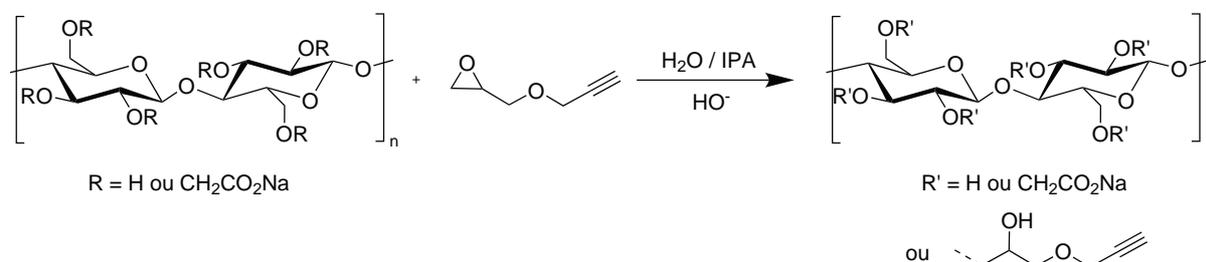


Figure III.18 – Réaction de la CMC à l'aide du GPE

Les résultats des fonctionnalisations alcyne de la CMC sont résumés dans le Tableau III.8

Tableau III.8 – Conditions expérimentales de l'éthérisation de la CMC dans 80/20 Eau/IPA à 60 °C

Expérience	GPE (eq/OH)	GAE (eq/OH)	NaOH (eq/OH)	Rapport GPE/NaOH	DS _{allyle}	DS _{alcyne} *
1	1	0	0,33	3	0	0,05
2	3	0	1	3	0	0,20
3	1	1	0,66	3	0,05	0,05
4	3	3	2	3	0,16	0,17

* DS calculés après cycloaddition (CuAAC) et analyse RMN

4.1.1 Caractérisation du greffage

La caractérisation par ^1H -RMN ne permet pas, en l'état, de mettre en évidence le greffage du GPE sur la CMC, car le proton du groupement alcyne est difficilement détectable dû à son caractère acide et celui du CH_2 se trouve dans les massifs des unités sucre. La spectroscopie infrarouge est également limitée, car le signal de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ est peu intense en FTIR. De plus, les liaisons $\text{CH}_2\text{-OH}$ et $\text{CH}_2\text{-O}^-$ sortent dans le massif appartenant au polysaccharide.

L'analyse par spectroscopie Raman permet, quant à elle, une détection simple de la présence d'alcyne, la spectroscopie Raman y étant particulièrement sensible (Figure III.19).

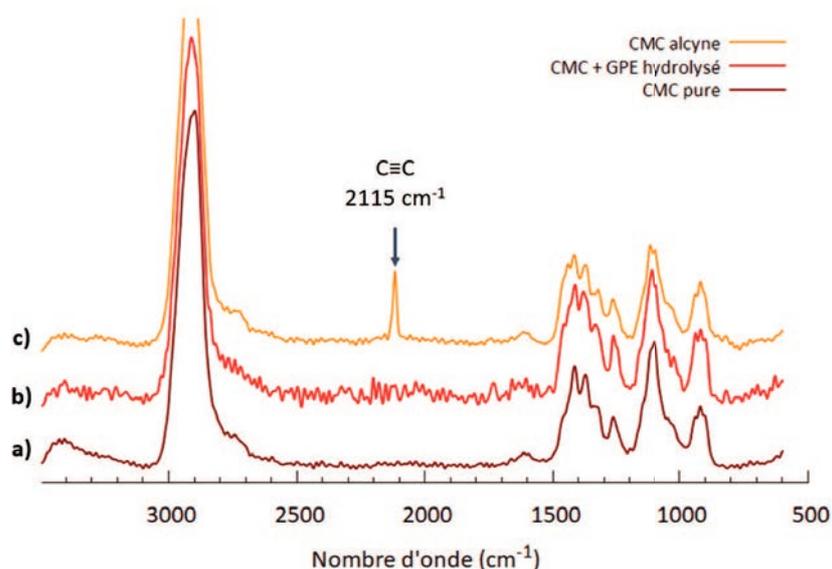


Figure III.19 – Spectres Raman de la a) CMC, b) CMC traitée avec un GPE hydrolysé, c) CMC traitée avec 3 eq/OH en GPE (2) DS 0,20

En effet, le signal de la fonction alcyne est parfaitement visible à 2115 cm^{-1} dans une zone spectrale où aucun autre pic n'est présent. La présence de fonction alcyne est donc bien mise en évidence par cette technique. De la même manière qu'avec le GAE, dans le but de vérifier que le GPE est greffé et non pas simplement adsorbé sur la CMC, la réaction a été réalisée avec un GPE hydrolysé (époxyde ouvert) et la spectroscopie Raman n'a pas permis de détecter de pic alcyne. Ceci valide le protocole de purification de la CMC après greffage et confirme la réaction d'éthérisation avec le GPE.

Toutefois, la spectroscopie Raman n'est pas utilisée dans des conditions permettant une quantification du greffage. C'est pourquoi la fonction alcyne greffée a été postmodifiée par chimie "click" (CuAAC : cycloaddition de Huisgen alcyne-azoture par catalyse au cuivre), connue pour être robuste et quantitative, ce qui permet de calculer son DS.

En effet, le triazole formé possède un proton très déblindé à 8,07 ppm qui est aisément identifiable. Dans ce cadre, la CMC alcyne a été “clickée” par réaction avec un PEG azoture en excès (11-Azido-3,6,9-trioxaundécane-1-amine, $M_w = 218$ g/mol) soluble dans l’eau en présence d’ascorbate de sodium et de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)ⁱ pendant 72h à température ambiante. Le protocole complet est décrit dans le chapitre V.

Après réaction, on observe la disparition du pic alcyne par spectroscopie Raman, suggérant que la totalité des fonctions alcyne ont réagi avec les PEG azoture. La quantification du DS est alors possible par spectroscopie ^1H -RMN (Figure III.20).

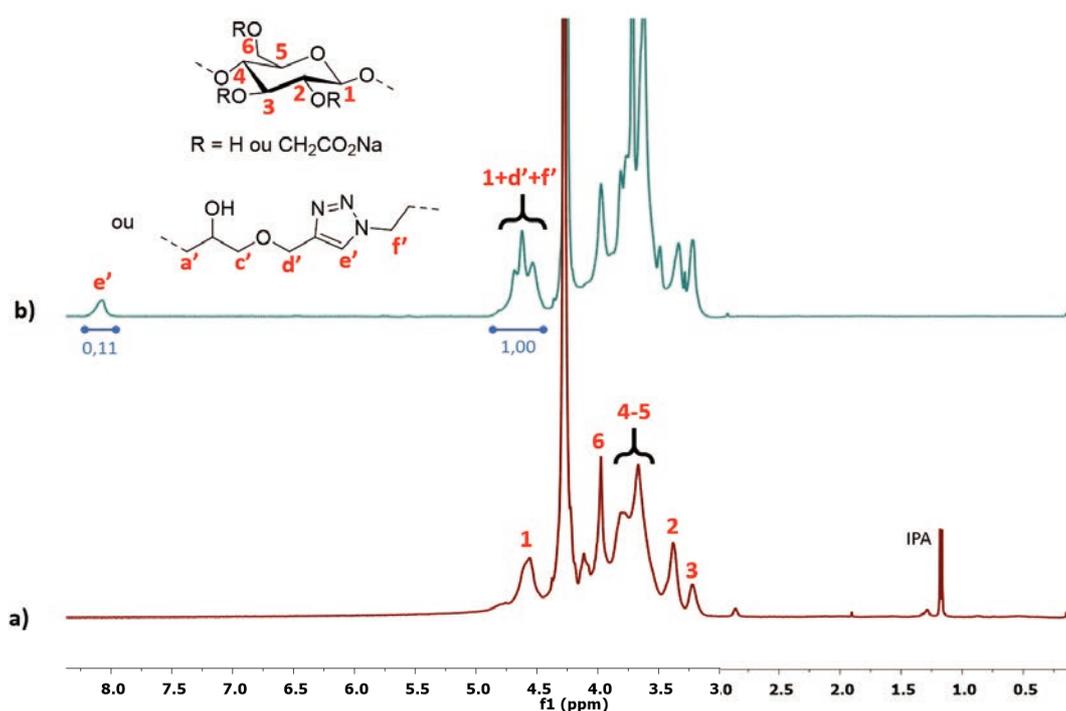


Figure III.20 – Spectres ^1H -RMN de la a) CMC fonctionnalisée alcyne (3 eq/OH en GPE, réaction 2 : DS = 0,20) b) CMC-g-PEG dans le D_2O à 75°C

Ce spectre (Figure III.20b) permet de calculer le DS de la CMC alcyne. En effet, le DS équivaut au rapport de l’intégrale du proton e' sur celle de **1** (proton anomère de la CMC). Cependant, les pics de d' et f' se superposent à celui de **1**. Un simple calcul permet donc de calculer l’intégrale du proton **1** et d’aboutir au $\text{DS}_{\text{alcyne}}$ (Équation 1).

$$\begin{aligned}
 \text{DS}_{\text{alcyne}} &= \frac{H_{e'}}{H_1} & (1) \\
 H_{d'} &= H_{f'} = 2H_{e'} \\
 H_1 &= H_{(1+d'+f')} - H_{d'} - H_{f'} \\
 &= H_{(1+d'+f')} - 4H_{e'}
 \end{aligned}$$

i. rapport molaire : alcyne/azoture/ Cu_2^+ /ascorbate = 1/1/0,05/1

H_i étant l'intégrale du proton i .

Le DS calculé est égal à 0,20, conformément au DS obtenu avec le GAE dans les mêmes conditions expérimentales.

De la même manière, avec seulement 1 eq/OH en GPE, le DS calculé est égal à 0,05 (réaction 1) contre 0,07 avec le GAE dans les mêmes conditions. Cette différence peu significative semble indiquer une réactivité identique entre GAE et GPE avec la CMC.

4.1.2 CMC mixte GAE-GPE

La CMC a été fonctionnalisée en une étape en mélangeant les deux glycidyles (GAE et GPE). Deux CMC mixtes ont été synthétisées : l'une avec 1 eq/OH en GAE et 1 eq/OH en GPE (réaction 3), le second avec 3 eq/OH pour chaque glycidyle (réaction 4), le rapport glycidyle/NaOH restant égal à 3. La caractérisation du greffage a été effectuée par spectroscopie Raman (Figure III.21).

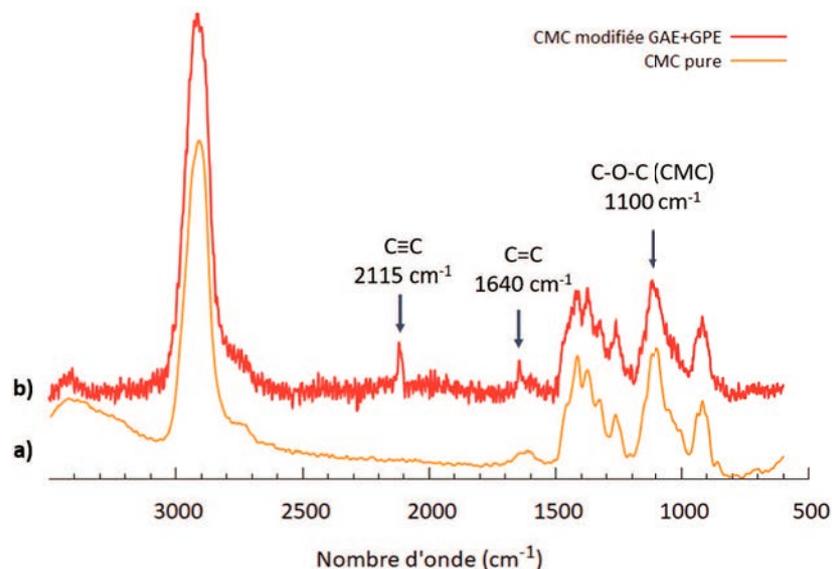


Figure III.21 – Spectres Raman de la a) CMC, b) CMC traitée avec 3 eq/OH en GAE et 3 eq/OH en GPE (réaction 4) DS 0,16/0,17 respectivement

Sur le spectre, nous pouvons clairement distinguer le pic caractéristique de la fonction alcynes à 2115 cm^{-1} appartenant au GPE, ainsi que la signature chimique de l'allyle à 1640 cm^{-1} .

L'analyse par $^1\text{H-RMN}$ (Figure III.22 a.) permet de calculer directement le DS en fonction allyle ($DS_{allyle} = 0,16$). La mesure du DS_{alcyne} est effectuée sur le dérivé issu de la réaction avec un PEG azoture par CuAAC (Figure III.22 b.). Le spectre présente donc à la fois les pics **e** et **f** caractéristiques de la fonction allyle, ainsi que celui du triazole **e'**

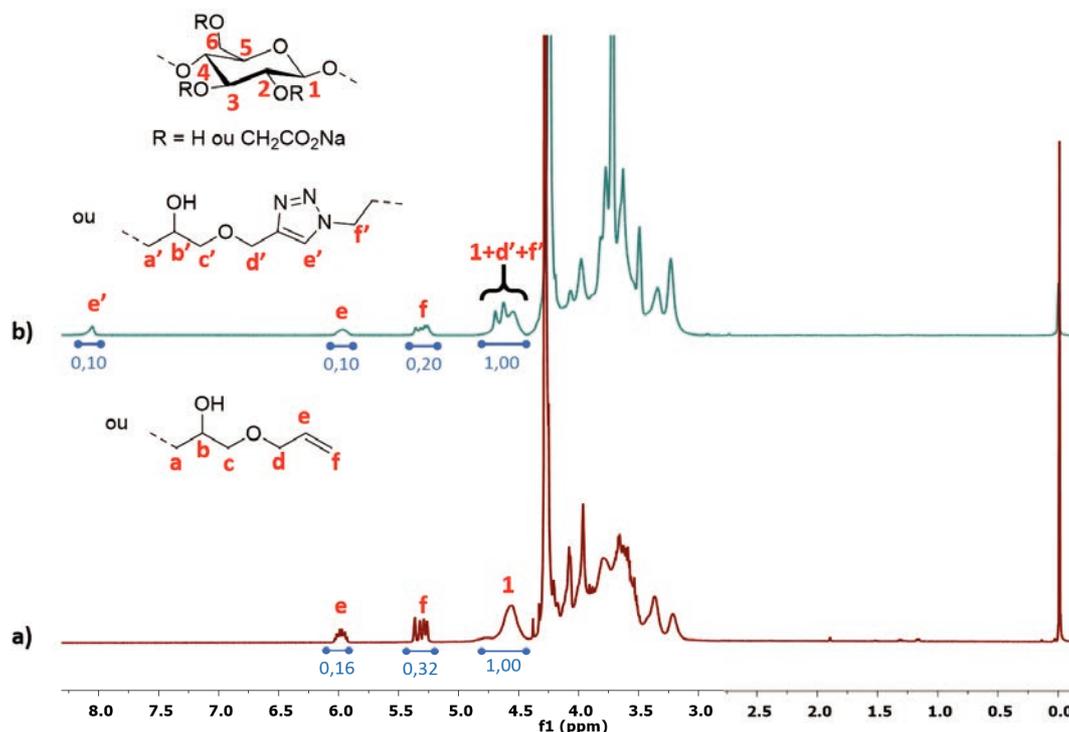


Figure III.22 – Spectres $^1\text{H-RMN}$ de a) la CMC allyle-alcyne (3 eq/OH en GAE et en GPE, réaction 4 : $\text{DS}_{\text{GAE-GPE}} = 0,16-0,17$), b) la CMC allyle-alcyne "clické" dans le D_2O à 75°C

résultant de la réaction de cycloaddition. L'équation (1) permet ensuite de déterminer le $\text{DS}_{\text{alcyne}}$, qui est égal à 0,17.

Le calcul du $\text{DS}_{\text{allyle}}$ donne une valeur de 0,16 (Figure III.22 a.), le DS total est donc de $0,16 + 0,17 = 0,33$ et la valeur obtenue avec le GAE seul dans les mêmes conditions est de 0,30. La différence entre un mélange GAE-GPE ou GAE seul est donc négligeable.

Il est intéressant de noter que l'on peut également recalculer la valeur du $\text{DS}_{\text{allyle}}$ après réaction par CuACC à l'aide de l'équation 1 précédente. Le résultat trouvé est également $\text{DS}_{\text{allyle}} = 0,16$, ce qui confirme que cette méthode de calcul est adéquate.

Dans le cas d'une fonctionnalisation avec 1 eq/OH en GAE et 1 eq/OH en GPE, les DS obtenus sont : $\text{DS}_{\text{allyle}} = 0,05$ et $\text{DS}_{\text{alcyne}} = 0,04$.

4.2 Modification du xyloglucane

La fonctionnalisation du XG avec le GPE a ensuite été réalisée dans les mêmes conditions qu'avec la CMC (1 eq/OH GAE, 1 et 3 eq/OH GPE, eau/IPA w/w 80/20, 60°C, 7h). Les résultats sont résumés dans le Tableau III.9

Tableau III.9 – Conditions expérimentales de l'éthérisation du XG dans 80/20 Eau/IPA à 60 °C

Expérience	GPE (eq/OH)	GAE (eq/OH)	NaOH (eq/OH)	Rapport Glycidyle/NaOH	DS _{allyle}	DS _{alcyne}
5	1	0	0,33	3	-	0,09
6	3	0	1	3	-	0,24
7	3	3	2	3	0,22	0,20

4.2.1 Caractérisation du greffage

Une analyse par spectroscopie Raman du xyloglucane modifié par le GPE permet de vérifier le greffage (Figure III.23).

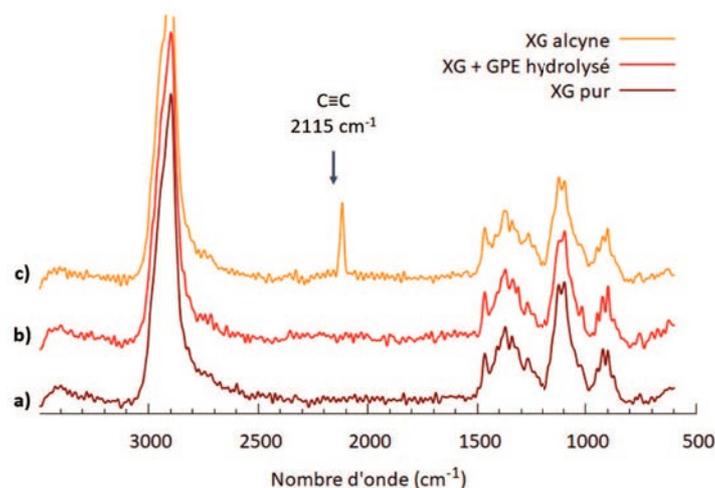


Figure III.23 – Spectres Raman du a) xyloglucane, b) xyloglucane traité avec un GPE hydrolysé, c) xyloglucane modifié avec le GPE (3 eq/OH, réaction 6) DS 0,24

Une expérience témoin (Figure III.23 b.) réalisée avec un GPE hydrolysé (époxyde ouvert) permet de confirmer que ce dérivé ne s'adsorbe pas sur le XG. Le spectre Raman du XG modifié avec 3 eq/OH en GPE est visible sur la Figure III.23c, confirmant le greffage du GPE (pic alcyne à 2115 cm⁻¹).

Ce XG alcyne a été ensuite post-fonctionnalisé par réaction avec un PEG azoture par CuAAC (Figure III.24). La disparition du pic alcyne en spectroscopie Raman a permis de

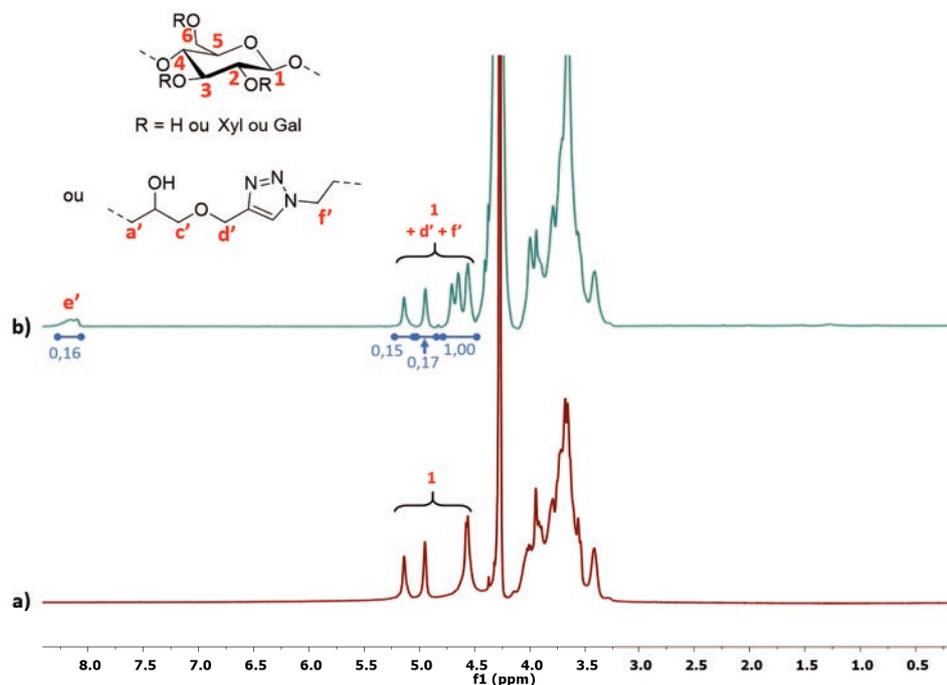


Figure III.24 – Spectres ^1H -RMN du a) XG alcyne (3 eq/OH GPE, réaction **6**, DS = 0,24)
 b) XG alcyne “clické” dans le D_2O à 75°C

vérifier que toutes les fonctions alcyne avaient réagi. Le spectre ^1H -RMN permet ensuite de calculer le DS du XG alcyne selon l'équation (1). Le DS de 0,24 est légèrement inférieur à une modification du XG avec le GAE dans les mêmes conditions (DS = 0,29). Le DS calculé est de 0,09 (réaction **5**) dans le cas d'une fonctionnalisation avec 1 eq/OH de GPE contre 0,14 avec le GAE dans les mêmes conditions.

Néanmoins, la différence entre ces deux modifications, bien que significative, reste faible.

4.2.2 Xyloglucane mixte GAE-GPE

Le xyloglucane a également été fonctionnalisé avec du GAE et du GPE afin d'apporter une double fonctionnalité au polysaccharide. La caractérisation de la présence de GPE Raman est présentée en Figure III.25.

Les deux pics caractéristiques de l'allyle et de l'alcyne sont respectivement présents à 1640 et 2115 cm^{-1} . Le DS en GAE s'élève à 0,22 tandis que celui en GPE est de 0,20. Le DS total est donc de 0,42, ce qui est similaire au DS de 0,44 obtenu dans le cas de la fonctionnalisation par le GAE seul dans les mêmes conditions.

Que ce soit avec la CMC ou le XG, il est possible de greffer suffisamment le GPE afin qu'il soit détectable par spectroscopie Raman. Il peut donc être utilisé en tant que marqueur de l'adsorption des polysaccharides modifiés. De plus, le taux de greffage du

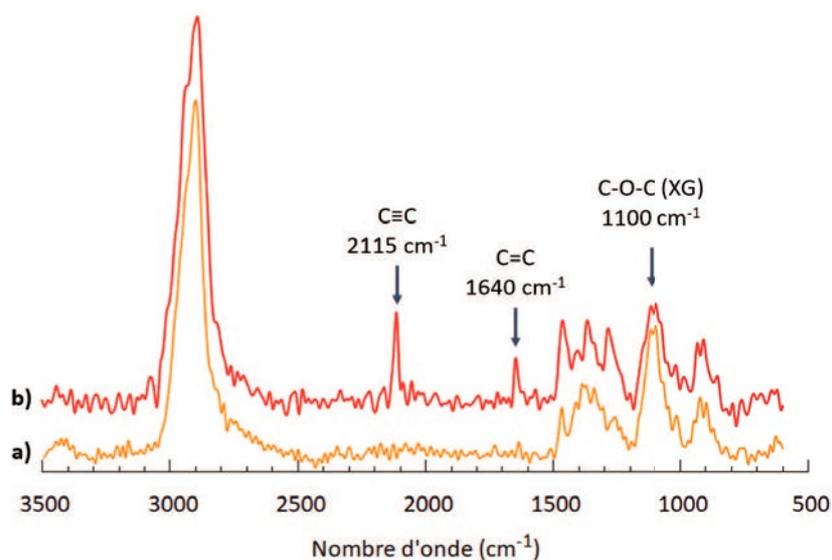


Figure III.25 – Spectres Raman du a) XG b) XG traité avec 3 eq/OH en GAE et 3 eq/OH en GPE (réaction 7)

GPE est similaire à celui du GAE quel que soit le type de modification (GPE seul ou GAE-GPE).

Enfin, l'efficacité de greffage est plus élevée avec le XG qu'avec la CMC, que ce soit dans le cas de la simple fonctionnalisation par le GPE ou de la double étherification par le GPE et le GAE.

5. Fonctionnalisation méthacrylate

Le méthacrylate de glycidyle ou GMA (Figure III.26) est un monomère de choix lorsqu'il s'agit de greffer une fonctionnalité polymérisable par voie radicalaire. Toutefois, contrairement aux deux autres glycidyles utilisés lors de cette étude, le GMA possède une fonction ester qui peut aisément s'hydrolyser, notamment en milieu aqueux basique (Section 2 Chapitre III).

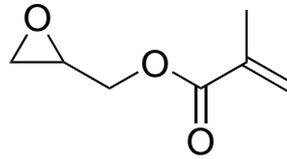


Figure III.26 – Structure du GMA

5.1 Modification du xyloglucane

Nous avons tenté de modifier le XG par le GMA. Les conditions utilisées dans le cas de cette réaction sont basées sur les travaux de Hemmati et al.¹⁷ sur la gomme de tragacanth. La gomme de tragacanth est un mélange de polysaccharides dont les deux principaux sont : la bassorine qui est un polysaccharide insoluble dans l'eau constitué d'une chaîne principale d'unités acide galacturonique liée en $\alpha(1 \rightarrow 4)$. Ce polysaccharide forme un gel dans l'eau. Le second polysaccharide est la tragacanthine soluble dans l'eau et constituée de chaînes d'arabinogalactane et d'acide arabinogalacturonique (Figure III.27). Les proportions de ces deux polymères ainsi que leur type de ramification dépendent de l'espèce de la plante qui produit cette gomme⁶².

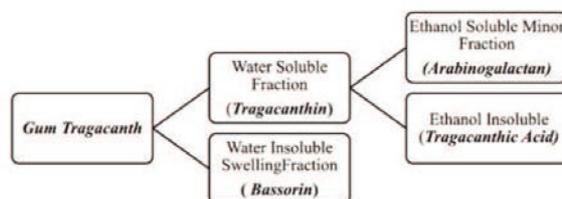


Figure III.27 – Composition de la gomme de tragacanth

Les auteurs ont modifié de la gomme de tragacanth par le GMA en présence de TEA dans une solution aqueuse à 50°C pendant 72h. Il n'est cependant pas possible d'affirmer que le GMA a bien été greffé sur la base des spectres RMN donnés dans le papier correspondant. Néanmoins, la présence de fonction méthacrylate greffé semble avérée puisque les auteurs ont réussi à former des hydrogels par réticulation radicalaire. De plus, c'est une des seules études rapportant la modification d'un polysaccharide par le GMA en solution aqueuse.

C'est pourquoi le greffage décrit dans cette section a été effectué dans les conditions similaires à celles d'Hemmati : une solution aqueuse de XG (10 g/L) est préparée en présence de TEA (0-10 g/L). Par la suite 1 eq/OH de GMA est introduit et la réaction est menée, à 50 °C, durant 72h. Le produit obtenu est ensuite précipité et lavé dans l'acétone, puis re-précipité.

Toutefois, il n'a pas été possible d'observer la présence des pics caractéristiques du méthacrylate que ce soit par spectroscopie FTIR, Raman ou ¹H-RMN avec ou sans TEA introduit. Il est donc possible que le XG ne soit pas modifiable dans les conditions décrites dans le papier de Hemmati et al.¹⁷ ou des conditions dérivées (plus haute concentration en TEA). En effet, la gomme de tragacathe possède des fonctions carboxylate dues à la présence de motifs acide galacturonique qui ne sont pas présents sur le XG. C'est pourquoi la modification a également été réalisée sur la CMC.

En effet, la CMC offre également la possibilité d'introduire des fonctions méthacrylate par transestérification ou par estérification.

5.2 Modification de la carboxyméthylcellulose

5.2.1 Synthèse de la CMC méthacrylate

Le même protocole que pour le XG a été répété avec la CMC : 1 eq/OH de GMA est introduit dans une solution préalablement préparée par dissolution de CMC dans l'eau (10 g/L) contenant du TEA (5 g/L).

Le greffage du GMA sur la CMC peut se dérouler selon plusieurs processus conduisant à des greffons de nature différente (Figure III.28) :

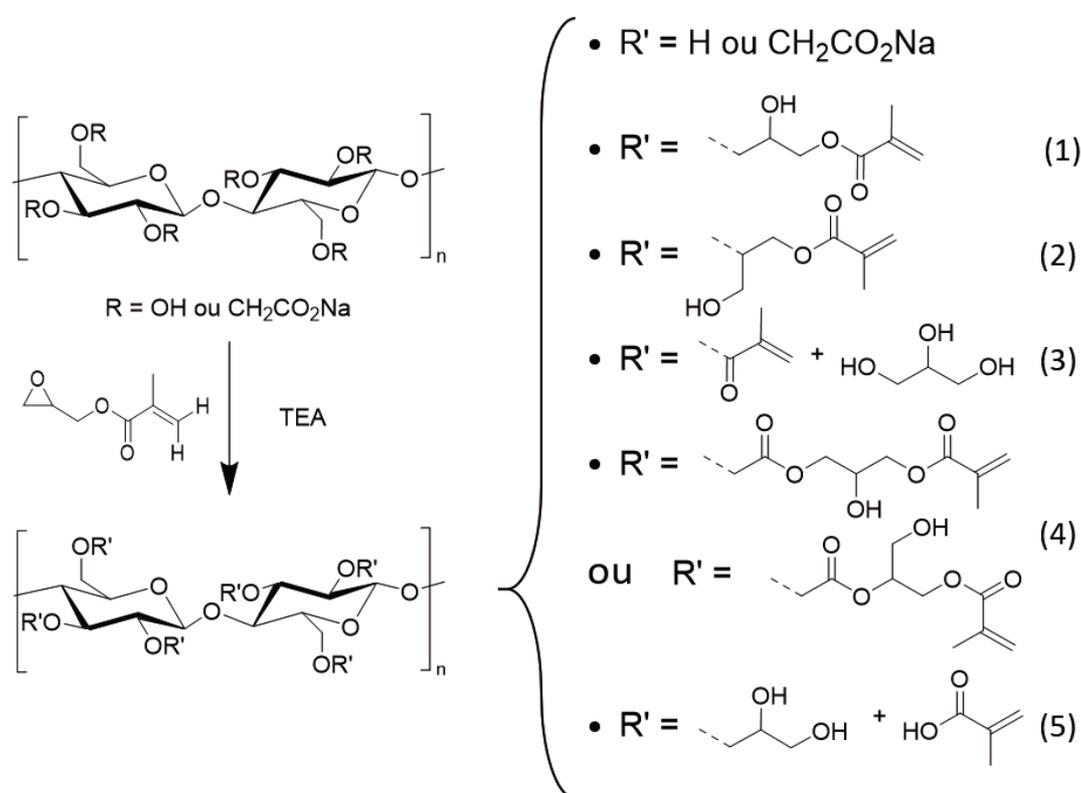


Figure III.28 – Possibilités de greffage du GMA sur la CMC

- **Greffon (1)** Issu de l'ouverture par attaque nucléophile d'un alcool de la CMC sur le côté le moins substitué de l'époxyde du GMA.
- **Greffon (2)** Issu de l'ouverture par attaque nucléophile d'un alcool de la CMC sur le côté le plus substitué de l'époxyde du GMA.
- **Greffon (3)** Obtenu par réaction de transestérification du GMA avec les alcools de la CMC.
- **Greffon (4)** Formé par attaque du carboxylate de la CMC sur le cycle époxyde du GMA.

- **Greffon (5)** Issu de l'hydrolyse de l'ester du GMA puis de l'ouverture par SN_2 du glycidyle hydrolysé ou de l'hydrolyse de l'ester du greffon **(1)**.

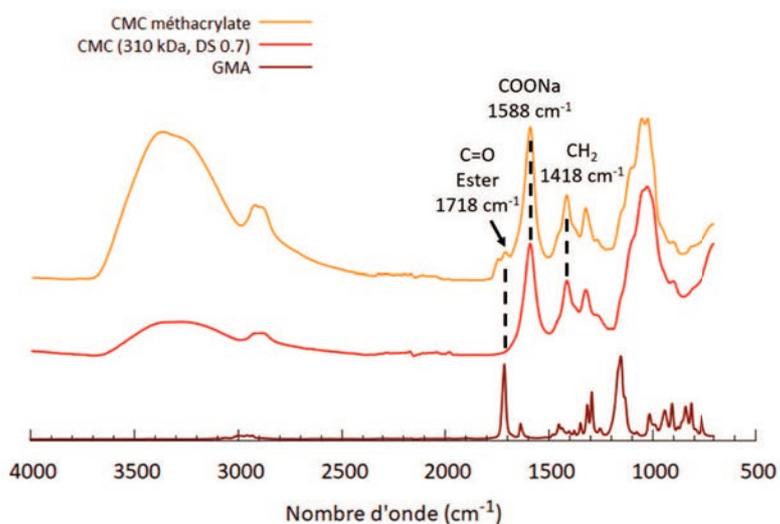
Malgré l'ouverture d'environ 90 % des cycles époxyde du GMA après 4h de réaction avec 5 g/L de TEA à 50°C (Figure III.8, page 144), la réaction a été poursuivie durant 72h, car les réactions de transestérification (greffon **(3)**) sont réversibles (même si peu favorables dans l'eau) et nécessitent un temps plus long afin d'atteindre leur équilibre thermodynamique. La suite de cette section s'attache à démontrer si le greffage a lieu et si oui, quel type de greffon est présent sur la CMC.

5.2.2 Caractérisation

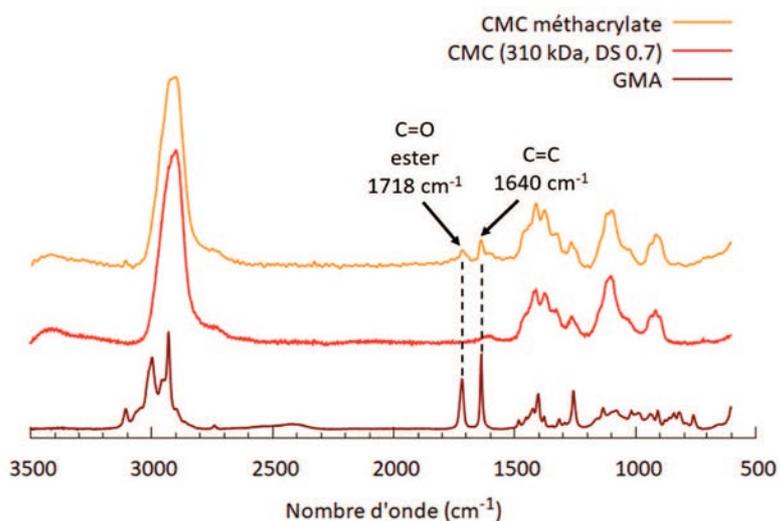
L'analyse par FTIR du produit formé est présentée sur la Figure III.29a.

Le spectre FTIR de la CMC non modifiée présente deux larges pics caractéristiques des groupements $COONa$ à 1588 cm^{-1} et $-CH_2-COOH$ à 1418 cm^{-1} . Après réaction avec le GMA, il apparaît deux nouveaux pics entre 1700 et 1750 cm^{-1} caractéristiques des groupements carbonyle $C=O$. Le premier à 1717 cm^{-1} confirme la présence de groupements méthacrylate dans le produit formé. Le second à 1745 cm^{-1} n'est pas attribué, mais pourrait souligner la présence d'un autre ester comme celui formé lors de l'ouverture de cycle par des groupements carboxylate de la CMC (greffon **(4)**)²¹. Il n'est cependant pas possible de distinguer la présence des liaisons $C=C$ (typiquement autour de 1650 cm^{-1}) du fait de la présence d'un large pic correspondant aux carbonyles des acides carboxyliques de la CMC.

La spectroscopie Raman ayant une sensibilité faible vis à vis des acides carboxyliques de la CMC, une analyse Raman (Figure III.29b) permet d'observer la présence de liaisons $C=C$ (1640 cm^{-1}) et d'un ester (1718 cm^{-1}), ce qui confirme d'autant plus la présence de fonction méthacrylate.



(a)



(b)

Figure III.29 – Analyse par spectroscopie a) FTIR et b) Raman de la CMC modifiée avec le GMA en présence de 5 g/L de TEA

Cependant, au vu des possibilités de greffage, il est nécessaire de confirmer la structure du produit formé par ^1H -RMN. La Figure III.30 présente le spectre ^1H -RMN de la CMC modifiée avec le GMA en présence de TEA (5 g/L)

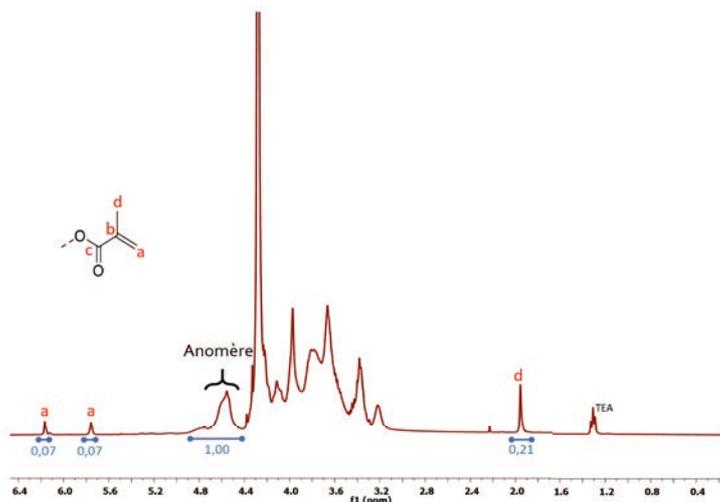


Figure III.30 – Spectre ^1H -RMN (D_2O , 75 °C) de la CMC modifiée avec le GMA (1 eq/OH) en présence de 5 g/L de TEA (50 °C , 72 h)

On retrouve les deux protons caractéristiques de la liaison $\text{C}=\text{C}$ de la fonction méthacrylate à 5,76 et 6,16 ppm, ainsi que les protons du méthyle CH_3 à 1.96 ppm.

Malgré cela, la spectroscopie ^1H -RMN ne permet pas d'aboutir à la structure complète (nature des greffons) de la CMC modifiée. De plus, il n'a pas été possible d'écarter l'hypothèse d'une simple adsorption du diol formé par un GMA dont l'époxyde est ouvert, car l'hydrolyse de son époxyde aboutit également à l'hydrolyse de sa fonction ester comme montré précédemment (le produit n'est, de plus, pas disponible commercialement chez Sigma-Aldrich ou Alfa Aesar).

Dans le but de vérifier le greffage du GMA sur la CMC et ensuite de déterminer sa structure, nous avons développé l'analyse par spectroscopie RMN (1D : ^1H , ^{13}C et 2D : HMBC, HSQC). Nous avons par la suite étudié la CMC méthacrylate ayant le plus haut DS théorique^j (0,13) afin d'avoir la meilleure sensibilité sur les analyses RMN 2D.

j. si le greffage est bien effectif

5.2.3 Analyse RMN ^{13}C et 2D (HSQC, HMBC)

La Figure III.31 décrit les différences entre le spectre ^{13}C -RMN de la CMC (Figure III.31 b.) et de la CMC méthacrylate ($\text{DS}_{\text{théorique}} = 0,13$, Figure III.31 c.).

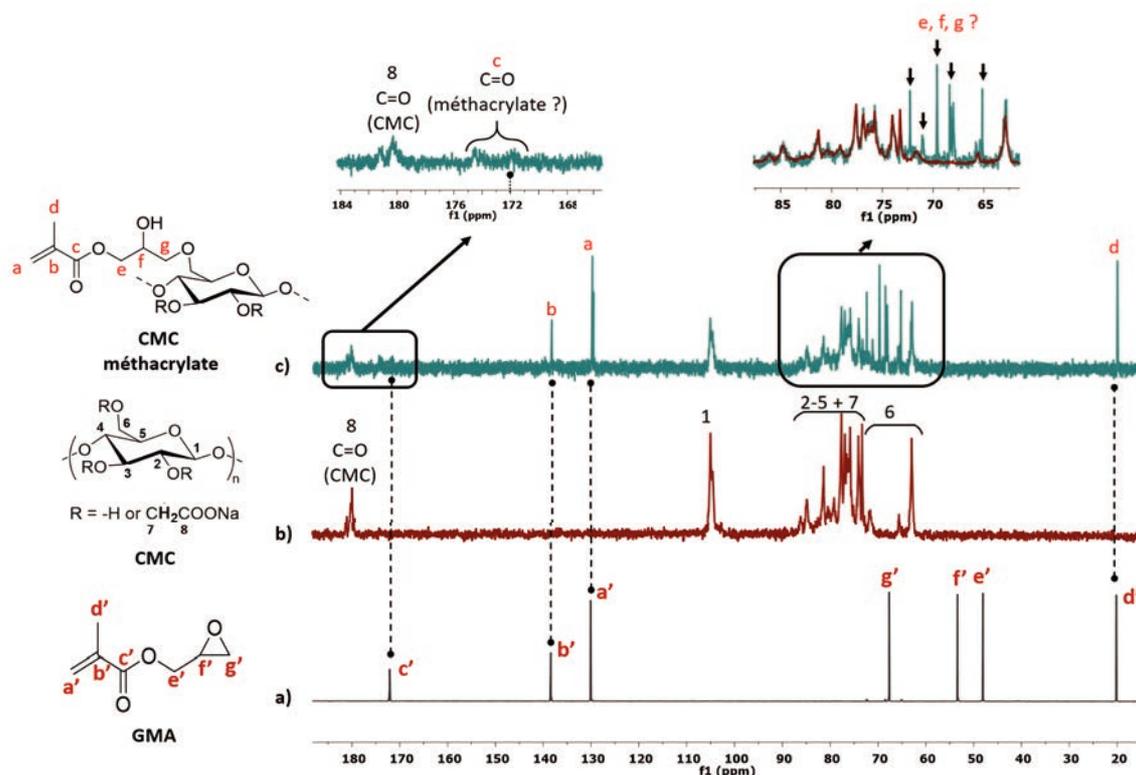


Figure III.31 – Spectres ^{13}C -RMN a) du GMA b) de la CMC et c) de la CMC méthacrylate ($\text{DS}_{\text{théorique}} = 0,13$) dans le D_2O à 75°C

Cela permet d'observer les pics caractéristiques du méthacrylate : le groupement méthyle du GMA à 20 ppm (**d**), ainsi que ceux de la liaison $\text{C}=\text{C}$ à 129 et 139 ppm (**a** et **b** respectivement). Le pic du carbonyle de l'ester est, quant à lui, moins visible, mais deux pics de très faibles intensités sont présents à 172 et 174 ppm. Enfin, une série de nouveaux pics apparaissent entre 65 et 72 ppm qui pourraient correspondre aux carbones **e**, **f** et **g**.

Il est à noter que la transestérification entrainerait l'absence des carbones **e-g** du méthacrylate et potentiellement un shift des carbones **2,3** et **6**, mais la présence d'un grand nombre de nouveaux pics tend à limiter la probabilité d'avoir uniquement cette réaction. Il faut néanmoins l'analyse des spectres HSQC et HMBC afin de pouvoir espérer obtenir l'attribution de ces pics.

La spectroscopie RMN 1D (^1H et ^{13}C) permet donc de confirmer la présence de groupements méthacrylate, mais sans pouvoir préciser le mécanisme de greffage du GMA.

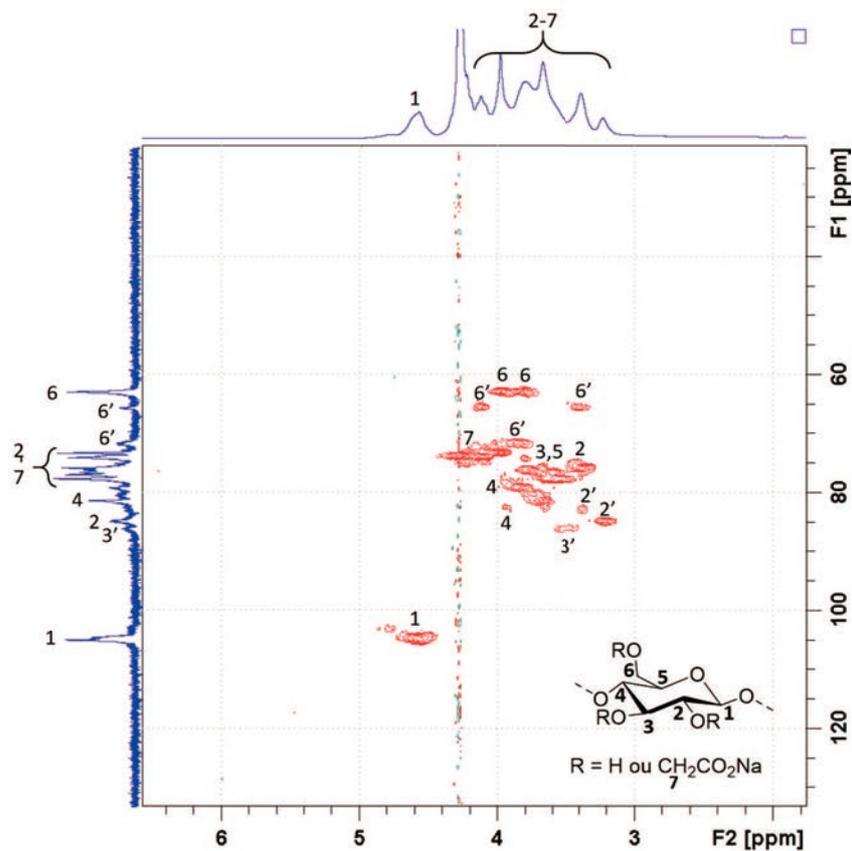
Dans ce but, la spectroscopie RMN 2D livre des informations plus poussées sur les liens entre carbone et hydrogène au sein du produit synthétisé.

La spectroscopie HSQC permet d'observer les couplages directs entre carbone et hydrogène (1J). Les spectres HSQC de la CMC et de la CMC méthacrylate sont présentés sur la Figure III.32. Le signe ' correspond aux positions dont l'oxygène a été substitué par un groupement carboxylate.

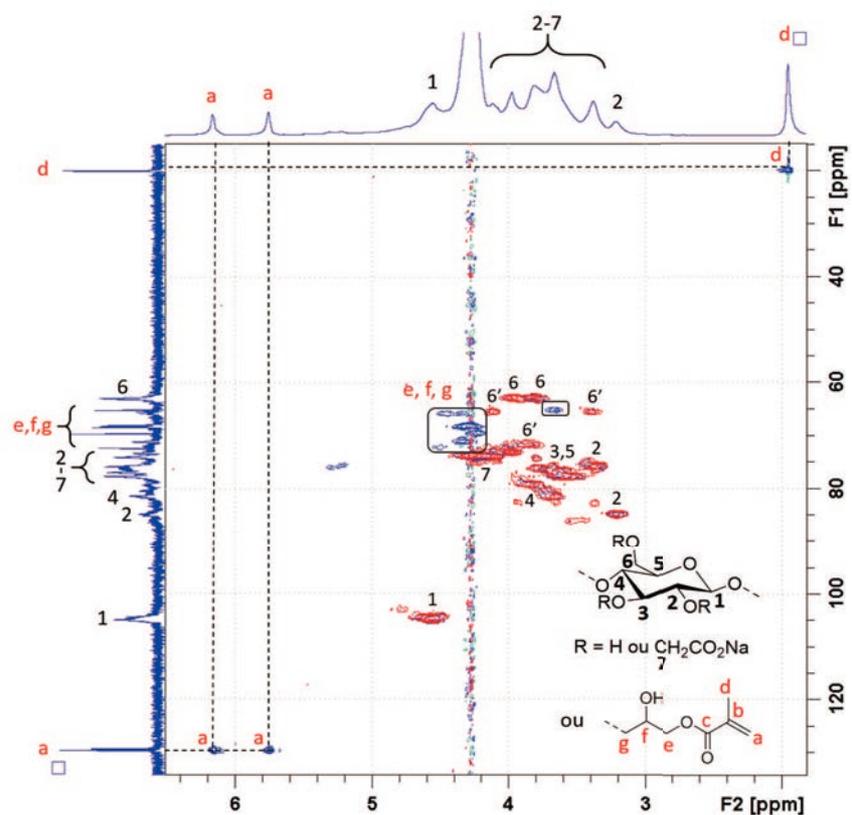
L'analyse du spectre HSQC de la CMC (Figure III.32a) révèle la tâche de corrélation du carbone anomère **1** (C/H : 105,0/4,57 ppm) bien distincte du reste du spectre. Le reste des corrélations appartenant aux unités glucose **2-6** sont regroupées au centre du spectre dont l'attribution est réalisée à partir des travaux de Kono⁶³. On observe également une large tâche de corrélation **7** appartenant au $-CH_2$ du groupement carboxylate de la CMC, ainsi que 3 tâches **6'** (C/H : 65,6/4,11 ; 65,6/3,39 ; 71,6/3,86 ppm) associées au $-CH_2OH$ de l'alcool primaire modifié par un groupement carboxylate. Les différentes positions de **6'** dépendent essentiellement de la substitution des autres alcools de l'unité glucose concernée par un groupement carboxylate (mono-, di- ou tri-substitution).

La comparaison des spectres HSQC de la CMC et de la CMC méthacrylate (DS = 0,13) permet d'observer des tâches de corrélation spécifiques de la fonctionnalité méthacrylate (Figure III.32b). Les tâches correspondant au méthacrylate sont séparées du reste du spectre et bien identifiées : **C-H** de l'alcène **a** (C/H : $\delta = 129,6/6,16$ et $129,6/5,75$ ppm) et du méthyle **d** (C/H : $\delta = 19,91/1,95$ ppm).

Il reste néanmoins des pics de corrélation se trouvant entre 62 et 75 ppm sur le spectre ^{13}C (encadré sur la Figure III.32b) qui pourrait correspondre à **e**, **f** et **g** que le spectre HSQC seul ne permet pas d'identifier. Une étude des corrélations C/H longues distances par HMBC est donc requise pour identifier ces groupements.



(a)



(b)

Figure III.32 – Spectres HSQC de la CMC (en rouge) et de la CMC méthacrylate (DS = 0,13, en bleu) dans le D_2O à 75°C

Lorsque la HSQC est couplée à la HMBC (couplages longue distance C/H ^{2-4}J), il est alors possible d'identifier les atomes voisins. Il faut noter que la méthode HMBC utilisée lors de cette étude est optimisée pour observer les liaisons en 3J . Il est donc possible de réaliser l'attribution des pics jusqu'alors non identifiés (Figure III.33).

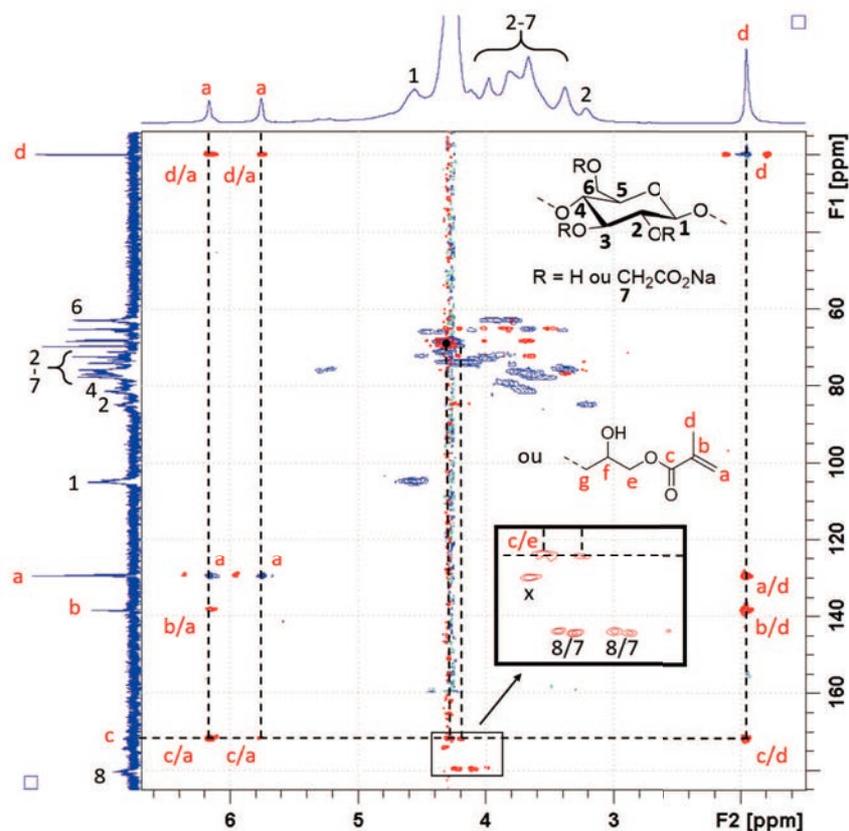


Figure III.33 – Spectres HSQC (en bleu) et HMBC (en rouge) de la CMC méthacrylate (DS = 0,13) dans le D_2O à $75^\circ C$

La combinaison de la HSQC et de la HMBC sur la Figure III.33, en bleu et en rouge respectivement, nous permet donc d'identifier toutes les interactions du groupement méthacrylate. Les hydrogènes **a** de la liaison C=C du méthacrylate ($^1H - \delta$: 5,76 et 6,16 ppm) sont liés à trois carbones : **d** à 19,9 ppm, **b** à 138,5 ppm et **c** à 171,9 ppm. Par réciprocité, nous pouvons voir que les hydrogènes du méthyle **d** du méthacrylate sont comme attendu, couplés aux carbones **a**, **b** et **c**.

Par ailleurs, le carbone **c** ($^{13}C - \delta$: 171,9 ppm) appartenant au méthacrylate est corrélé à deux autres protons se situant dans le massif de la CMC ($^1H - \delta$: 4,21 et 4,30 ppm) visible dans l'encadré de la Figure III.33. Comme le carbone **c** est lié à d'autres protons que **a** ou **d**, nous pouvons affirmer que l'ester du groupement méthacrylate n'est pas hydrolysé. De ce fait l'hypothèse du greffon (**5**) (Figure III.34) comme réaction majoritaire est invalidée.

Il est également possible de noter la présence des carbones des acides carboxyliques de la CMC pure (carbone **8** à 179-182 ppm), mais aussi d'un autre acide carboxylique ou

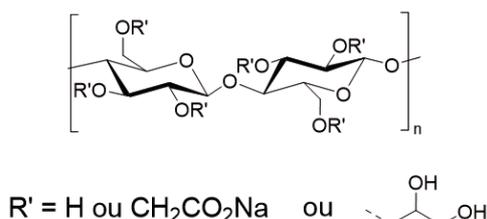


Figure III.34 – Structure chimique du greffon **5**

d'un ester (**x**) situé entre ces derniers et l'ester du méthacrylate ($^{13}\text{C} - \delta : 174.5 \text{ ppm}$). La présence de cette tâche est assez surprenante, car elle n'est pas liée à un groupement méthacrylate. On pourrait penser qu'elle correspond au greffon (**4**) issu de l'estérification des acides carboxyliques. Dans ce cas, ce carbone devrait être couplé avec le glycidyle ouvert et le CH_2 **7** de l'acide carboxylique. Nous observons néanmoins que ce carbone ne corrèle qu'avec un seul type de proton, il n'est donc pas possible de conclure que c'est un carbone d'ester, mais que c'est plus probablement dû à un déplacement du carbone de l'acide carboxylique de la CMC, causé par la présence de groupements méthacrylate. Il est également possible que cela soit une impureté.

Il s'agit maintenant de définir si le méthacrylate est lié à une fonction glycérol ou directement sur la CMC.

Compte-tenu de la molécule de GMA, le carbone **c** est corrélé avec les protons **e** dans le cas d'un greffage par ouverture de cycle ou via une fonction ester avec les atomes **2**, **3** ou **6** dans le cas d'une transestérification. Un agrandissement du massif au centre du spectre est proposé sur la Figure III.35.

L'agrandissement permet d'observer 4 tâches de corrélation principales ayant une intensité importante ($\text{C}/\text{H} \delta : 71,0/4,33 ; 69,6/4,25 ; 68,3/4,28 ; 65,2/3,67 \text{ ppm}$)^k. Compte-tenu du nombre de tâches de corrélation apparues lors de la fonctionnalisation par le GMA, l'hypothèse de la transestérification (greffon (**3**)) est peu probable comme réaction majoritaire, car le carbone de l'ester formé devrait corrélérer avec les 4 tâches de corrélation appartenant à la CMC.

Le spectre permet de déterminer que le carbonyle **c** est associé (pointillé noir) aux hydrogènes de **e**. Ces derniers corréleront directement avec le C/H à $\delta : 65,2/3,67 \text{ ppm}$. Cette tâche (en réalité deux tâches rapprochées) correspond à deux protons appartenant au même carbone et peut donc être associée à **g**. Nous rappelons également que la méthode HMBC employée est plus sensible avec les liaisons en ^3J . En outre, cette interprétation est en accord avec les résultats obtenus par modélisation (chemdraw) et par Desport et al.⁶⁴

k. On observe également des tâches de corrélation secondaires ($\text{C}/\text{H} \delta : 65,8/4,45 ; 72,3/4,50 \text{ ppm}$). Néanmoins, le manque d'information en HMBC nous empêche de réaliser leur attribution. Il s'agit vraisemblablement de décalage des tâches correspondant à **e** ou **f** lors du greffage sur les positions **2**, **3** ou **6** de la CMC.

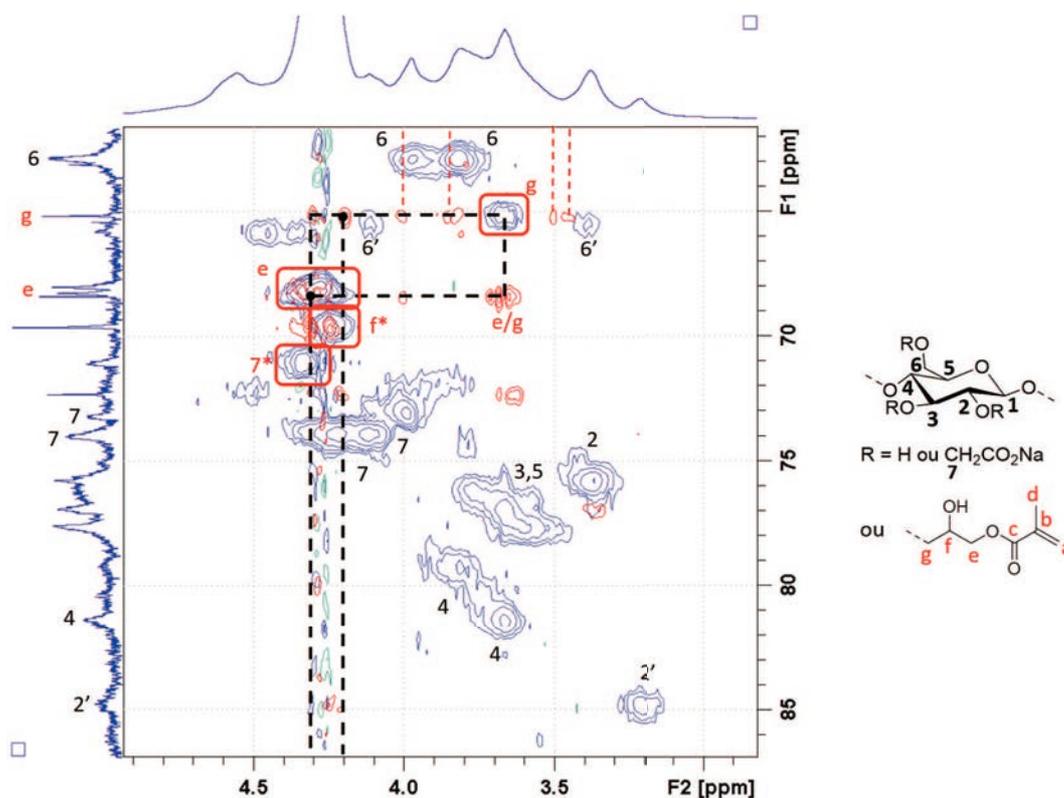


Figure III.35 – Agrandissement de l’analyse HSQC (en bleu) et HMBC (en rouge) de la CMC méthacrylate (DS = 0,13) dans le D_2O à $75^\circ C$. *Hypothèse d’attribution.

lors de l’analyse RMN d’un galactose modifié par le GMA ou par Pană et al.⁶⁵ sur un mannose méthacrylate.

La tâche HSQC en C/H 69,6/4,25 ppm pourrait être associée à **f** (noté **f*** sur la Figure III.35) de par ses corrélations HMBC avec **e**. Toutefois, il n’est pas possible d’observer de corrélation entre **f** et **g**. L’attribution de **f** n’est donc pas certaine.

La dernière tâche de corrélation principale en C/H 71.0/4.33 ppm est associée au carbone 174.6 ppm. Comme nous l’avons suggéré auparavant, il est probable que cela se rapporte à un acide carboxylique de la CMC, dont le décalage serait dû à la présence de groupement méthacrylate sur la même unité anhydroglucose. De ce fait, la tâche de corrélation serait le CH_2 **7** sur la CMC (noté **7*** sur la Figure III.35).

Enfin, nous pouvons remarquer que **g** est associé à plusieurs tâches de corrélation HMBC (pointillés rouge sur le spectre III.35) à 3,47, 3,50, 3,89 et 4,00 ppm. Ces tâches marquent le lien entre le carbone **g** et des protons de la CMC. Les corrélations multiples suggèrent le greffage du GMA sur les positions **2**, **3** et **6** de la CMC. Nous n’avons cependant pas réussi à déterminer les positions de greffage du GMA en fonction des tâches de corrélation HMBC.

En résumé, nous avons observé la corrélation entre **c** et **e**, ce qui nous permet d’affirmer que l’ester du méthacrylate est toujours présent. Ensuite, nous avons vu que **e** est corrélé à

g et que **g** est lié à des signaux appartenant à la CMC. Il nous est donc possible d'affirmer que le GMA est greffé sur la CMC par ouverture de son cycle époxy. Il est toutefois plus difficile de déterminer si ce greffage a eu lieu par attaque nucléophile (greffon (1) ou (2)), même si les modélisations de spectres RMN suggèrent l'obtention du greffon (1).

5.2.4 Influence de la concentration en TEA

La réaction de greffage avec le GMA a été réalisée avec des concentrations en TEA de 0,5 et 10 g/L (Tableau III.10). Les DS calculés sont respectivement de 0,13, 0,07 et 0,05.

$$DS = \frac{I_{\text{méthacrylate}}}{I_{\text{anomère}}} \quad (1)$$

où $I_{\text{méthacrylate}}$ correspond à l'un des protons du GMA à 5,76 ou 6,16 ppm.

La synthèse de ces CMC modifiées s'accompagne d'une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel, particulièrement dans le cas du DS de 0,13. Les mesures par SEC des masses molaires moyennes en masse de la CMC GMA (DS 0,07 et 0,13) sont de 420 000 et 450 000 g/mol respectivement. On observe donc une augmentation de la masse molaire (initialement 310 00 g/mol pour la CMC) lors de la modification, ce qui pourrait s'expliquer par la réticulation de certains groupements méthacrylate lors de la synthèse.

De plus, il n'a pas été possible de synthétiser des CMC possédant un DS plus élevé qui soit hydrosoluble. En effet, l'augmentation de la quantité initiale de GMA conduit à des produits de synthèse insolubles dans les solvants testés (eau, éthanol, IPA, DMSO) et qui ne sont donc pas utiles à notre étude.

Tableau III.10 – Conditions expérimentales de l'éthérisation du XG dans l'eau à 50 °C durant 72 h

Expérience	GMA (eq/OH)	TEA (g/L)	DS _{méthacrylate}
26	1	0	0,13
27	1	5	0,07
28	1	10	0,05

Par ailleurs, il semble assez étonnant que le DS diminue avec l'augmentation de la concentration en TEA. Il est d'autant plus surprenant que le DS maximum est obtenu sans l'utilisation de TEA. Nous avons vu dans la publication de Hemmati et al.¹⁷ que la quantité de TEA utilisée était très faible (0,02 mL dans 50 mL d'eau). De plus, la réaction menée avec le XG avec ou sans présence de TEA ne donne pas lieu à un greffage (aucun pic du GMA observé par RMN). L'hypothèse de la réaction de greffage de la CMC

avec le GMA est donc la catalyse de la réaction par les acides carboxyliques de la CMC, ce qui concorde avec l'étude de Hemmati et al.¹⁷, car la gomme de tragacathe utilisée possède également des acides carboxyliques. La présence de TEA diminue le rendement, car elle faciliterait l'hydrolyse de l'ester et de l'époxyde du GMA. Néanmoins, il n'a pas été possible de trouver d'autres études confirmant ou infirmant cette hypothèse.

6. Évaluation de la réactivité des polysaccharides modifiés à travers la formation d'hydrogels

6.1 Stratégie envisagée

Nous avons décrit la fonctionnalisation du xyloglucane et de la CMC avec des fonctions allyle, alcyne ou méthacrylate. Nous avons mis en évidence cette fonctionnalisation par différentes techniques de caractérisation (spectroscopie Raman, ^1H -RMN). Ayant pour objectif de générer une précouche de polymère présentant de bonnes propriétés d'adsorption sur substrats ligno-cellulosiques et une excellente réactivité vis à vis des procédés de polymérisation radicalaire, nous avons modulé les degrés de substitution de la CMC et du xyloglucane.

Nous nous sommes proposés d'évaluer la réactivité de ces polymères modifiés en étudiant l'éventuelle formation d'hydrogels chimiques. Étant donné que ces revêtements ont vocation à être utilisés pour les finitions de panneaux de bois par polymérisation de dérivés acrylate, nous nous sommes tournés vers l'utilisation de monomères de type acrylate/acrylamide (utilisés industriellement) en co-réaction avec les polymères modifiés présentés dans la partie précédente. La comparaison de leurs propriétés permet également d'identifier les polymères les plus réactifs d'un point de vue qualitatif.

Un hydrogel est un réseau tridimensionnel gonflé par des molécules d'eau. Nous distinguons deux types d'hydrogels, les gels physiques et chimiques. Dans le premier cas, les hydrogels présentant des nœuds de réticulation formés par des interactions faibles (Van der Waals, hydrogène, ionique...). Dans le second cas, les réticulations résultent de liaisons covalentes. Ici, l'objectif est de synthétiser des hydrogels chimiques à partir des CMC ou XG modifiés. Les hydrogels à base de polysaccharide (modifié ou non) se caractérisent par leur excellente capacité d'absorption en eau. La littérature décrit certains de ces hydrogels comme super-absorbants, car ils possèdent la capacité d'absorber plusieurs centaines de fois leur masse⁶⁶.

L'évaluation des caractéristiques des hydrogels obtenus (taux de gonflement, taux d'extractibles et densité de réticulation) permet par la suite de comparer leur réactivité.

6.2 Préparation d'hydrogels par copolymérisation radicalaire

Les réactions que nous décrivons dans cette section sont basées sur l'utilisation de CMC et de XG modifiés par des fonctions réactives (allyle, alcyne ou méthacrylate). Pour rappel, les degrés de modification maximum obtenus sont résumés dans le Tableau III.11.

Tableau III.11 – Résumé des fonctionnalisations de la CMC et du XG

Fonctionnalité	Polymère	DS _{max}
Allyle	CMC	0,34
	XG	0,54
Alcyne	CMC	0,20
	XG	0,24
Allyle/Alcyne	CMC	0,16/0,17
	XG	0,22/0,20
Méthacrylate	CMC	0,13
	XG	-

Ces polymères ont ensuite été mis en réaction avec l'acrylate de sodium et l'acrylamide. Ces monomères ont été choisis, d'une part pour leur réactivité et d'autre part pour leur hydrophilie, que ce soit pour la réaction de réticulation en phase aqueuse mais aussi pour les propriétés absorbantes des hydrogels formés. Ce sont des monomères classiquement utilisés pour la préparation d'hydrogels.

La réticulation des différentes chaînes de polymères (CMC et XG) dépend de la réactivité des groupements greffés. Lors de la réticulation, les groupements allyle, alcyne ou méthacrylate réagissent avec les co-monomères en solution (acrylamide et acrylate de sodium). Cette réaction peut être vue comme une copolymérisation des différents composés. La composition d'un copolymère formé à partir de deux monomères 1 et 2 est donnée par l'équation (1) de Mayo-Lewis⁶⁷ :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} \quad (1)$$

avec $[M_i]$ la concentration du composé i et r_i son rapport de réactivité défini par la relation suivante :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

avec k_{ij} correspondant à la cinétique de réaction du radical du composé **i** sur le composé **j**.

Ces rapports de réactivité ont un impact majeur sur la réaction de copolymérisation. Par exemple, des valeurs de r_1 et $r_2 \gg 1$ indiquent que les composés **1** et **2** ont plus tendance à homopolymériser plutôt que de copolymériser avec l'autre monomère. Il en résulte que si l'on souhaite favoriser la réaction du composé **1** avec **2**, il faut $k_{11} < k_{12}$. Les rapports de réactivité correspondant aux groupements présents lors de la préparation d'hydrogels sont reportés sur le Tableau III.12.

Tableau III.12 – Rapports de réactivité de différents monomères (métha)acrylate, acrylamide et allyle

Monomère		Rapport de réactivité			Références
1	2	r_1	r_2	$r_1 * r_2$	
Acide acrylique	Acrylate de butyle	0,58	1,07	0,62	Paxton ⁶⁸
Acrylamide	Acide acrylique	1,32	0,35	0,46	Cabaness et al. ⁶⁹
GMA	Acrylate d'octadécyle	1,29	0,68	0,88	Darvishi et al. ⁷⁰
	N-isopropyl-acrylamide	2,69	0,39	1,05	Virtanen and Tenhu ⁷¹
Acétate d'allyle	Acrylate de 2-chloroéthyle	0,18	> 50	> 9	Mayo et al. ⁷²
	Acrylate de butyle	0,04	10,2	0,4	Heatley et al. ⁷³
Chlorure d'allyle	Anhydride acrylique	0,01	11,5	0,12	Smets et al. ⁷⁴
	Acrylate de butyle	0,1	5,8	0,58	Brandrup et al. ⁷⁵

Parmi ces rapports de réactivité, les plus proches de nos réactions sont les rapport acrylamide/acide acrylique ; GMA/dérivés acrylate ou acrylamide et acétate d'allyle/dérivés acrylate.

Les rapports de réactivité entre acrylamide et acide acrylique montrent un $r_1 > 1$ et $r_2 < 1$. Néanmoins, ces valeurs restent assez proches de 1 et le produit $r_1 * r_2$ de 0,46 montre que le copolymère formé sera alterné avec globalement une plus grande proportion d'unités acrylamide qu'acide acrylique.

En ce qui concerne la réactivité des groupements greffés sur la CMC et le XG, la littérature rapporte plusieurs références sur la réactivité du GMA avec des dérivés acrylate ou acrylamide^{70,71} (acrylate d'octadécyle et N-isopropylacrylamide). Il est à noter que les valeurs de r_1 et a fortiori du produit $r_1 * r_2$ sont difficiles à transposer à notre système, car la mobilité et l'accessibilité des chaînes sont complètement différentes des molécules décrites dans le Tableau III.12. Les groupements greffés sur le XG ou la CMC possèdent une liberté de mouvement plus faible que leurs équivalents non greffés car ils sont fixés sur une chaîne longue et leur probabilité d'homopolymérisation est donc statistiquement faible.

Cependant, les valeurs de r_2 peuvent être utilisées pour évaluer leur réactivité. Pour le GMA/acrylate d'octadécyle r_2 est égal à 0,68 et 0,39 pour le GMA/N-isopropylacrylamide. Ces valeurs de r_2 sont systématiquement inférieures à 1 sans pour autant être proches de 0 suggérant que les radicaux acrylamide et acrylate réagissent préférentiellement avec le GMA.

Nous n'avons pas trouvé de référence concernant le GAE, mais les rapports de réactivité de dérivés allyle (acétate d'allyle et chlorure d'allyle) avec des acrylates ont été décrits. Contrairement au GMA, nous observons ici des valeurs de $r_2 \gg 1$. En effet, la réactivité des fonctions allyle est assez faible et l'homopolymérisation des dérivés acrylate est donc favorisée par rapport à la co-polymérisation avec les dérivés allyle.

Enfin, il n'a pas été possible de trouver de référence concernant les rapports de réactivité entre des fonctions alcyne et acrylate (ou acrylamide).

Au regard des rapports de réactivité décrits dans la littérature pour les systèmes GMA/acrylate et allyle/acrylate, il est probable que les fonctions ancrées sur la CMC ou le XG soient capables de réagir par voie radicalaire et conduire à la formation d'hydrogels.

La formation du réseau est présentée sur le schéma III.36.

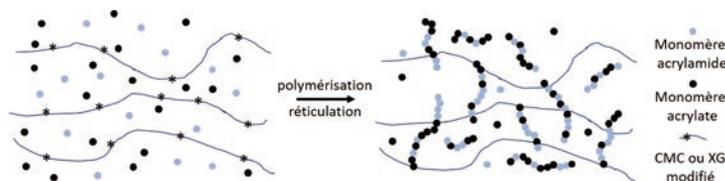


Figure III.36 – Représentation schématique du réseau théoriquement obtenu lors de la réticulation de CMC ou XG modifié avec des co-monomères de type acrylate

6.2.1 Définition et caractéristiques

Les propriétés des hydrogels sont liées à la densité de réticulation du réseau, qui dépend de la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation (notée \overline{M}_c) (Figure III.37).

Une valeur de \overline{M}_c faible signifie que la distance entre 2 nœuds de réticulation est courte et que le réseau est dense et rigide. En conséquence, les propriétés mécaniques de l'hydrogel sont renforcées (par rapport à un hydrogel peu réticulé), au détriment de sa capacité d'absorption en eau. En revanche, un réseau avec une \overline{M}_c élevée peut se déformer facilement (module élastique faible) et présente une grande capacité d'absorption d'eau.

La littérature regorge d'exemples d'hydrogels (chimiques ou physiques) basés sur des polymères naturels (dextrane, chitosane, etc)⁷⁶. Ces polymères présentent l'avantage d'être biodégradables et souvent biocompatibles, ce qui facilite leur utilisation dans des

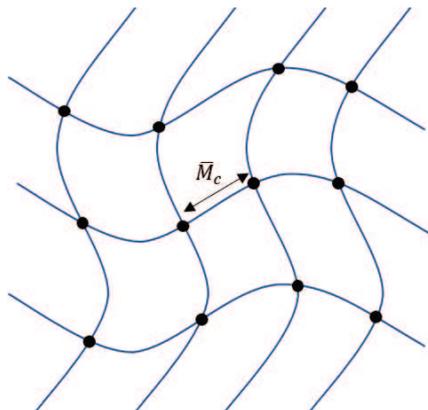


Figure III.37 – Représentation schématique de la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation (\bar{M}_c) dans un réseau idéal

domaines tels que la libération contrôlée de médicaments, le traitement des eaux usées ou encore l'agriculture⁷⁶⁻⁷⁸.

À titre d'exemple, Chang et al.⁷⁹ ont développé un hydrogel à base de CMC ($M_w = 24\,000\text{ g.mol}^{-1}$, DS 0,7) et de cellulose ($M_w = 35\,000\text{ g.mol}^{-1}$) réticulés avec de l'épichlorhydrine dont le taux de gonflement atteint jusqu'à 1000 fois la masse du gel sec. Ce type d'hydrogels est nommé "super-absorbant" de par leurs excellentes propriétés d'absorption, supérieures à 100 fois leur masse sèche.

6.2.2 Caractérisations des hydrogels chimiques

Taux de gonflement et d'extractible

Le taux de gonflement (SR : Swelling Ratio) est défini comme suit :

$$\text{Taux de gonflement} : SR = \frac{m_g - m_s}{m_s} \quad (2)$$

où m_g est la masse de l'hydrogel gonflé à l'équilibre dans l'eau et m_s la masse de l'hydrogel sec après lavage. m_s correspond à la masse des réactifs ayant effectivement réagi. Il est aussi possible de calculer le taux d'extractible correspondant à la proportion de réactifs ne participant pas à la formation du réseau (monomères non réagis, chaînes non réticulées) :

$$\text{Taux d'extractible} : T_{ex} = \frac{m_{ini} - m_s}{m_{ini}} \quad (3)$$

où m_{ini} est la somme des masses initiales du polymère et des co-monomères.

Les taux de gonflement rapportés dans la littérature sont extrêmement variables et dépendent des conditions initiales de réaction (température de réticulation, réactifs, concentration, etc), ainsi que des paramètres expérimentaux (pH, température de gonflement,

force ionique, etc). Ces taux sont compris entre quelques dizaines et plusieurs centaines g_{eau}/g_{gel} .

Densité de réticulation

Afin de calculer la densité de réticulation d'un hydrogel, il est nécessaire de revenir aux interactions qui sont mises en jeu. Nous considérons l'hydrogel comme un réseau tridimensionnel idéal (effet de la quantité de chaînes pendantes considérée comme négligeable), neutre et entouré de solvant. À l'équilibre, il existe deux forces principales régissant ce réseau : une force élastique des chaînes de polymères réticulés et une force thermodynamique de mélange. Ces forces peuvent être considérées comme des pressions osmotiques (π) liées par la relation :

$$\pi_{total} = \pi_{mélange} + \pi_{élastique} \quad (4)$$

Afin de calculer ces forces, on peut se baser sur l'équation d'énergie libre de Gibbs :

$$\Delta G = \Delta G_{mélange} + \Delta G_{élastique} \quad (5)$$

Dans le cas d'une interaction polymère-solvant, l'énergie libre de mélange est donnée par la théorie de Flory-Huggins⁸⁰ :

$$\Delta G_{mélange} = RT(\chi_{12}n_1\phi_2 + n_1\ln(\phi_1) + n_2\ln(\phi_2)) \quad (6)$$

où χ_{12} correspond au paramètre de Flory-Huggins rendant compte des interactions polymère-solvant, R la constante des gaz parfaits, T la température, n_i le nombre de moles du composé i et ϕ_i la fraction volumique du composé i à l'équilibre avec 1 correspondant au solvant et 2 au polymère.

La relation liant l'équation de l'énergie libre de Gibbs (5) à la pression osmotique (4) est :

$$\pi = -\frac{N_A}{v_1} \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} \right|_{P,T,n_2} \quad (7)$$

où N_A est la constante d'Avogadro, v_1 le volume molaire du solvant et P la pression.

On obtient donc les expressions de $\pi_{mélange}$ et $\pi_{élastique}$ d'après les travaux de Flory and Rehner Jr^{81, 82}

$$\pi_{mélange} = -\frac{RT}{v_1} \times (\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12}\phi_2^2) \quad \pi_{élastique} = -RT \times V \times \left[\phi_2^{1/3} - \frac{\phi_2}{2} \right] \quad (8)$$

avec $V = \frac{\left(1 - \frac{2\overline{M}_c}{\overline{M}_n}\right)}{\overline{v}\overline{M}_c}$ où \overline{v} est le volume molaire du réseau sec.

À l'équilibre, $\pi_{total} = 0$ et les deux forces s'annulent, ce qui permet d'obtenir l'équation (9) permettant de calculer la densité de réticulation \overline{M}_c :

$$\frac{1}{\overline{M}_c} = \frac{2}{\overline{M}_n} - \frac{\frac{\overline{v}}{v_1} \times [\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12}\phi_2^2]}{\phi_2^{1/3} - \frac{\phi_2}{2}} \quad (9)$$

L'équation (9) permet de déterminer la \overline{M}_c d'un réseau formé en masse, mais ne modélise pas la formation d'un gel réticulé en présence de solvant. C'est pourquoi Peppas and Merrill⁸³ ont modifié l'équation (9) pour tenir compte de la présence d'un solvant pendant la réaction de réticulation. Ils ont introduit la fraction volumique du polymère dans son état relaxé $\phi_{2,r}$, c'est-à-dire avant la réaction de réticulation. :

$$\frac{1}{\overline{M}_c} = \frac{2}{\overline{M}_n} - \frac{\frac{\overline{v}}{v_1} \times [\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12}\phi_2^2]}{\phi_{2,r} \left[\left(\frac{\phi_2}{\phi_{2,r}}\right)^{1/3} - \frac{\phi_2}{2\phi_{2,r}} \right]} \quad (10)$$

Cette équation permet de calculer la \overline{M}_c dans le cas d'un hydrogel formé en présence d'eau.

L'équation (10) présente plusieurs limitations. Elle est valable dans le cas de réseaux formés à partir d'un seul composant. Cependant, la quasi-totalité des exemples décrits dans la littérature sont bi-composant, voire tri-composant. Dans ce cas, les auteurs ont utilisé la masse molaire de la chaîne principale comme valeur de \overline{M}_n (ici CMC ou XG), l'influence du réticulant étant négligée. Cette hypothèse est en accord avec plusieurs études pour lesquelles la variation de la masse molaire du réticulant n'a pas d'impact sur la \overline{M}_c ^{84,85}. Ces auteurs ont donc considéré que la valeur de \overline{M}_c correspond à la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation le long de la chaîne principale.

De plus, l'équation (10) ne tient pas compte des enchevêtrements et des éventuelles interactions électrostatiques lors de la réticulation, ce qui peut subvenir dans le cas de l'utilisation conjointe de CMC et d'acrylate de sodium. Néanmoins, il n'existe pas à ce jour de relation permettant de calculer la \overline{M}_c en tenant compte de plusieurs constituants dans l'hydrogel, ainsi que des interactions électrostatiques. C'est pourquoi les interactions électrostatiques sont négligées, comme Bajpai and Mishra⁸⁶ ont pu le faire lors de l'étude de la formation d'un hydrogel à base d'acrylate de sodium (+ N,N'-méthylène bisacrylamide) en présence de CMC ou encore Ranjha and Qureshi⁸⁷ avec de l'acrylate de sodium

et de l'éthylène glycol diméthacrylate en présence d'hydroxypropyl cellulose (réseau interpénétré). Ces auteurs ont ensuite calculé les valeurs de \overline{M}_c en utilisant les équations précédentes sans tenir compte des interactions électrostatiques.

Données expérimentales

Le calcul de la masse molaire moyenne entre nœuds \overline{M}_c est réalisé à partir de l'équation 10.

Pour les gels formés, v_1 est le volume molaire de l'eau, soit $18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Les valeurs de \overline{M}_n ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique en phase aqueuse et sont de $76\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la CMC ($DS = 0,7$) et $480\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le XG. Les valeurs du coefficient d'interaction de Flory-Huggins (χ_{12}) et de \overline{v} sont une moyenne de celles des polymères et monomères utilisés et sont regroupées dans le Tableau III.13 :

Tableau III.13 – Valeurs des coefficients d'interaction de Flory-Huggins χ_{12} et du volume molaire \overline{v} des réactifs utilisés

Polymère	χ_{12}	$\overline{v} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
CMC	0,583 ^a	1,59
XG	0,53 ^b	1,6
PAM	0,48 ^c	0,9
PAA	0,41 ^c	0,82

^a D'après Bocek et al. ⁸⁸

^b Calculée

^c D'après Safronov et al. ⁸⁹

Les valeurs de χ_{12} pour le polyacrylamide (PAM) et poly(acide acrylique) (PAA) sont utilisées pour tenir compte de la présence d'acrylamide et d'acrylate de sodium au sein du réseau du gel.

La valeur de χ_{12} pour le XG n'est pas disponible dans la littérature. Le χ_{12} reste souvent de l'ordre de 0,5 pour les polysaccharides naturels⁹⁰⁻⁹².

Les valeurs de χ_{12} peuvent être calculées à partir des paramètres de solubilité de Hansen^{93,94}.

$$\chi_{12} = \frac{\nu_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (11)$$

avec ν_1 le volume molaire du solvant, R la constante des gaz parfait, T la température et δ le paramètre de solubilité de Hildebrand du solvant (1) ou du polymère (2).

En développant les différentes composantes du paramètre de solubilité δ_i , on obtient l'équation suivante :

$$\chi_{12} = \alpha \frac{\nu_1}{RT} [(\delta_{1,d} - \delta_{2,d})^2 + 0.25 * (\delta_{1,p} - \delta_{2,p})^2 + 0.25 * (\delta_{1,h} - \delta_{2,h})^2] \quad (12)$$

où δ_d , δ_p et δ_h correspondent à la contribution des forces apolaires (dispersives), polaires et aux interactions hydrogène respectivement. α est un paramètre correctif. Lindvig et al.⁹⁴ indiquent que ce paramètre correctif α à utiliser est de 0,6.

En utilisant les paramètres de Hansen utilisés par Kochumalayil and Berglund⁹⁵, il est possible de calculer le χ_{12} du XG. La valeur obtenue est de 0,53 et sera utilisée pour le calcul des \overline{M}_c .

Les valeurs de \overline{M}_c calculées, compte-tenu de tous ces paramètres, sont reportées dans le Tableau III.14 :

Tableau III.14 – Calcul de la masse molaire moyenne entre nœuds \overline{M}_c

Exp	Polymère	Modif	DS	ϕ_2 (%)	$\phi_{2,r}$ (%)	\overline{M}_c (kg/mol)
1	CMC	GMA	0,07	4,03	7,25	28,5
2	CMC	GMA	0,13	0,94	4,05	36,7
4	CMC	GAE	0,13	0,37	3,49	36,1
5	CMC	GAE	0,20	1,35	6,62	27,6
6	CMC	GAE	0,25	0,31	3,10	25,1
7	XG	GAE	0,10	0,56	3,02	177
8	XG	GAE	0,25	0,68	3,54	118
9	XG	GAE	0,36	0,51	3,58	136
10	XG	GAE	0,38	1,59	6,66	103
11	CMC	GAE/GPE	0,16/0,16	0,50	4,21	35,2
12	XG	GAE/GPE	0,22/0,20	0,61	5,52	137

6.3 Hydrogels à base de CMC ou de XG

Pour toutes les réactions, le même rapport massique a été conservé entre la CMC (ou le XG), l'acrylate de sodium et l'acrylamide : 1/0,5/0,5 respectivement (rapport molaire : 1/0,81/1,1 pour le XG et 1/1,2/1,5 pour la CMC). Dans tous les cas, la quantité de monomère acrylate et acrylamide est en large excès comparé au nombre de fonctions polymérisables sur les chaînes de CMC ou de XG. La réaction est effectuée en solution aqueuse (désoxygénée, $V = 3$ mL) en présence de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) à 70°C . Le protocole exact est décrit dans le chapitre V.

6.3.1 Hydrogels à base de CMC fonctionnalisée méthacrylate

Les caractéristiques des hydrogels à base de CMC méthacrylate sont reportés dans le Tableau III.15. Pour rappel, le xyloglucane fonctionnalisé méthacrylate n'a pas pu être synthétisé en conditions aqueuses. C'est pourquoi seule la CMC méthacrylate est décrite dans cette section.

Tableau III.15 – Hydrogels obtenus avec des CMC méthacrylate

Exp	DS	T_{ex}	SR (g_{eau}/g_{gel})	\overline{M}_c (kg/mol)
1	0,07	10%	90	29
2	0,13	50%	390	37

Les deux CMC méthacrylate aboutissent à la formation d'un hydrogel chimique. La copolymérisation avec l'acrylate de sodium et l'acrylamide confirme la réactivité des unités méthacrylate greffées.

Nous observons cependant deux comportements distincts entre les expériences **1** et **2**. Dans un cas, le taux de gonflement (SR) est inférieur à 100 avec un taux d'extractibles de seulement 10 % (expérience **1**). Le faible taux d'extractible (10 %) indique que la grande majorité de la CMC et des co-monomères est intégrée au réseau de l'hydrogel. Le taux de gonflement est de 90 g_{eau}/g_{gel} , du même ordre de grandeur que le gonflement décrit dans la littérature sur des polysaccharides méthacrylate (DS et \overline{M}_c non renseignés) réticulés en présence d'acrylamide et d'acrylate de sodium⁹⁶ (rapport massique identique : 1/0,5/0,5 polysaccharide/acrylamide/acrylate). La \overline{M}_c du gel **1** est de 29 kg/mol, suggérant une plus forte densité de réticulation que le gel **2**, ce qui limite le gonflement du réseau. Comparativement au \overline{M}_n de la CMC non modifié de 76 kg/mol, cela signifie qu'en moyenne la CMC n'aurait réagit qu'environ deux fois.

Dans le cas de l'expérience **2**, le taux d'extractibles s'élève à 50 % pour un taux de gonflement de 390. Ce résultat peut apparaître surprenant dans la mesure où le DS

de la CMC utilisée dans l'expérience **2** est plus de deux fois supérieur à celui de la CMC employée dans l'expérience **1**. Toutefois, l'augmentation du DS méthacrylate est accompagnée d'une augmentation de la viscosité du milieu, ainsi que d'une perte de solubilité en milieu aqueux (temps de solubilisation plus long). Il est possible qu'une partie de la CMC méthacrylate forme des agrégats. Cet effet d'agrégation a été confirmé lors de la mesure de la masse molaire des CMC méthacrylate par chromatographie d'exclusion stérique. En effet, la CMC pure possède une \overline{M}_w de 310 000 g/mol, alors que la \overline{M}_w de la CMC méthacrylate s'élève à 420 000 g/mol et 450 000 g/mol pour des DS respectifs de 0,07 et 0,13.

Cette agrégation induirait un problème d'accessibilité et donc une plus faible réactivité des fonctions méthacrylate. Cette hypothèse expliquerait le taux d'extractible de 50%. Malgré cela, la CMC méthacrylate réticule en présence d'acrylamide et d'acrylate de sodium, mais la faible disponibilité des fonctions méthacrylate induit la formation d'un hydrogel avec une densité de réticulation plus faible et une \overline{M}_c plus élevée (37 kg/mol). Le réseau formé est donc plus relâché et capable d'absorber une grande quantité d'eau. Ces hydrogels sont considérés comme super absorbants d'après la littérature^{16,66,96-98}. En effet, leur taux de gonflement est supérieur à plusieurs centaines de fois leur masse sèche.

À titre de comparaison, la littérature décrit quelques exemples d'hydrogels à base de CMC méthacrylate^{20,99,100}. Reza and Nicoll¹⁰⁰ ont synthétisé une CMC ($M_w = 250\ 000$ g/mol, DS carboxylate non précisé) modifiée méthacrylate à l'aide d'un anhydride méthacrylique en excès. Le DS obtenu est d'environ 0,09. Contrairement à notre étude, les hydrogels ont été formés sans présence de co-monomère avec seulement un photo-amorceur (Irgacure 2959). Il en résulte des hydrogels avec des taux de gonflement allant de 40 à 50 g_{eau}/g_{gel} , inférieurs à ceux obtenus avec nos hydrogels **1** et **2**. Cette différence s'explique, dans notre cas, par la présence de co-monomères acrylate et acrylamide, qui augmente significativement la distance entre les chaînes de CMC et contribue à un réseau moins dense.

Par ailleurs, Gao et al.¹⁰¹ ont formé des hydrogels à base de CMC (DS = 0,7 - $M_w = 90$ kg/mol) modifiée acrylate (DS = 0,11), réticulé en présence d'acrylate de sodium (25 °C, 12 h). Les hydrogels formés possèdent un taux de gonflement compris entre 70 à 120 g_{eau}/g_{gel} , en fonction des quantités de CMC et d'acrylate de sodium mélangées initialement (entre 10 et 40 wt% de CMC). Ces résultats sont du même ordre de grandeur que le gonflement de l'hydrogel **1**.

6.3.2 Hydrogels à base de CMC ou XG fonctionnalisé allyle

Influence du DS sur les caractéristiques des hydrogels

Nous avons vu que les fonctions allyle sont peu réactives par voie radicalaire. Pourtant, il existe un certain nombre de références faisant état de la polymérisation par voie radicalaire de polysaccharide allyle^{35,46,53,55,57}, les polymères étant utilisés pour le renfort de papier ou de bois. Malheureusement, l'influence du DS n'est décrite que dans peu de papiers⁵³.

L'influence de la quantité de fonction allyle présente sur la CMC ou le XG sur la formation d'hydrogels a été étudiée. La copolymérisation des différents produits modifiés allyle avec l'acrylamide et l'acrylate de sodium (rapport massique 1/0.5/0.5 respectivement) a été réalisée. La réaction est effectuée en phase aqueuse (désoxygénée, $V = 3$ mL) et en présence de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) à 70°C . Les résultats sont résumés dans les tableaux III.16.

Tableau III.16 – Hydrogels obtenus avec la a) CMC ou b) le xyloglucane fonctionnalisé allyle

(a)					(b)				
Exp	DS	T_{ex}	SR (g_{eau}/g_{gel})	\bar{M}_c (kg/mol)	Exp	DS	T_{ex}	SR (g_{eau}/g_{gel})	\bar{M}_c (kg/mol)
3	0,06	-	-	-	7	0,10	62 %	390	180
4	0,13	57 %	1000	36	8	0,25	63 %	220	120
5	0,20	17 %	230	26	9	0,36	56 %	240	140
6	0,24	18 %	270	28	10	0,38	56 %	180	110

• **Hydrogels à base de CMC allyle** : La CMC de l'essai **3** n'a pas abouti à la formation d'un hydrogel. Cette CMC possède un DS faible ($DS = 0,06$) couplé à une réactivité des fonctions allyle trop faible pour établir des ponts entre les différentes chaînes de polysaccharide, contrairement au DS de 0,07 en méthacrylate (gel **1**). Il n'y a donc pas ou peu de réticulation des chaînes de CMC.

Le comportement lors de l'essai **4** est différent. Avec un DS de 0,13, le nombre de fonctions allyle présentes sur la CMC est suffisant pour permettre la formation d'un réseau chimique, mais ces fonctions ne sont probablement pas assez réactives pour que toutes les chaînes (CMC, acrylate et acrylamide) appartiennent au réseau (taux d'extractibles de 57 %). Cela se retrouve dans la valeur de \bar{M}_c qui est élevée pour cet hydrogel (Figure III.38) comparée aux hydrogels **5** et **6**. Le réseau formé est donc peu dense et le taux de gonflement de l'hydrogel **4** est très élevé ($SR = 1000 g_{eau}/g_{gel}$). Nous pouvons d'ailleurs observer par

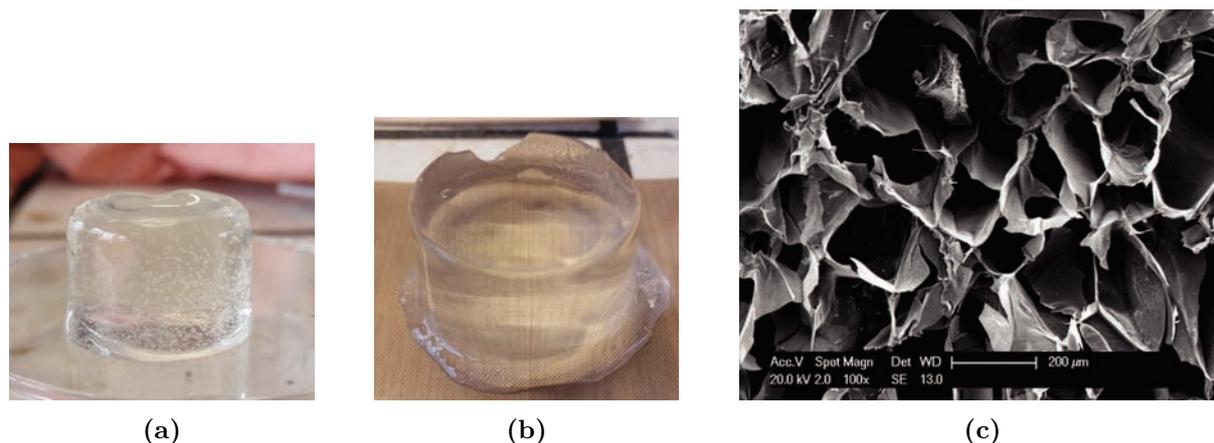


Figure III.38 – Gel **4** à base de CMC allyle (DS 0,13), a) après synthèse ($m \approx 3$ g) ; b) gonflement à l'équilibre dans l'eau distillée ($m \approx 92$ g) ; c) cliché MEB du gel hydraté à l'équilibre après lyophilisation

microscopie électronique à balayage après lyophilisation des tailles de pores de plusieurs dizaines de micromètre sur le gel hydraté à l'équilibre (Figure III.38c). Cette taille est comparable à celles décrites par Chang et al.⁷⁹ avec un hydrogel à base CMC réticulée avec de l'épichlorhydrine ayant un taux de gonflement ≈ 1000 g_{eau}/g_{gel} .

Les CMC utilisées dans les essais **5** et **6** possèdent tous deux un DS assez élevé et les gels obtenus un taux d'extractibles faible (< 20 %), signifiant que la majorité des réactifs fait partie du réseau, contrairement à la CMC méthacrylate DS 0,13 pour lequel le taux d'extractible est très élevé dû à sa faible solubilité en solution aqueuse. Les taux de gonflement sont assez similaires, autour de 250 fois la masse sèche du gel.

• **Hydrogels à base de XG allyle** : Contrairement à la CMC, tous les essais à base de xyloglucane modifié allyle ont permis l'obtention d'un hydrogel, même pour les DS les plus faibles (DS : 0,10). Toutefois, il est possible d'observer une légère augmentation du taux de gonflement avec la diminution du DS. En effet, la masse à l'équilibre du gel **7** dont le DS est de 0,10 est presque deux fois plus élevée que celle des autres xyloglucanes allyle. On observe donc la même tendance qu'avec la CMC, à savoir une diminution du taux de gonflement des hydrogels à haut DS, lié à une densité de réticulation plus faible. Les taux d'extractibles des gels **7-10** sont assez élevés et similaires (environ 60 %) quel que soit le DS. Nous en déduisons que par rapport à la CMC allyle, le XG est moins réactif vis-à-vis des fonctions acrylate ou acrylamide, probablement à cause des fortes interactions hydrogène des chaînes intra- et inter-moléculaires du XG.

Cet effet de diminution du taux de gonflement lors de l'augmentation du DS a déjà été rapporté dans la littérature avec des polyglycérols¹⁰², acide hyaluronique^{103,104}, dextrane¹⁰⁵ ou galactomannane²¹ modifié par des fonction méthacrylate.

À titre d'exemple, Kim and Chu¹⁰⁵ ont modifié un dextrane à l'aide d'un anhydride de méthacrylate pour obtenir différents DS. Ils ont ensuite réticulé ces dextrans méthacrylate en présence d'un photo-amorceur (diméthoxyphényl acétophénone). L'hydrogel avec un DS faible (DS = 0,09) possède un taux de gonflement de 220% de sa masse sèche, alors que celui avec un DS de 0,24 atteint seulement 120 % en moyenne. Cette tendance est encore plus prononcée avec un DS de 0,60 où le taux de gonflement se limite à 60 %.

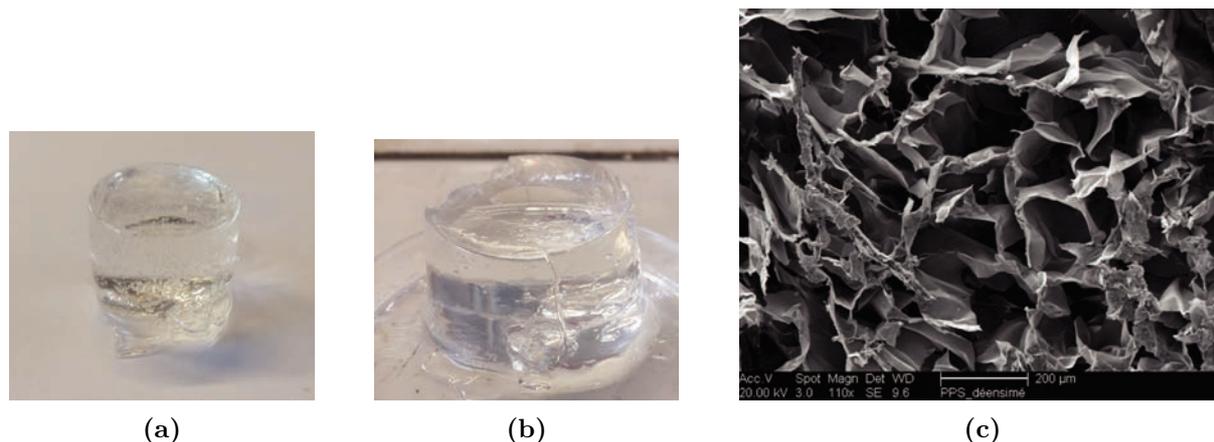


Figure III.39 – Gel **8** à base de XG allyle (DS 0,25), a) après synthèse ($m \approx 3$ g); b) gonflement à l'équilibre dans l'eau distillée ($m \approx 16$ g); c) cliché MEB du gel (lyophilisé) hydraté à l'équilibre

Nous pouvons également remarquer que les pores du gel **8** lyophilisé (Figure III.39c) sont plus petits que celles de l'hydrogel **4**. Compte-tenu de leur différence de taux de gonflement, ce résultat paraît logique.

Influence de la nature du polysaccharide

Nous avons choisi de comparer les propriétés des hydrogels issus d'une CMC et d'un xyloglucane modifiés allyle possédant un DS de 0,24 et 0,25 respectivement.

Le gel obtenu avec la CMC allyle (gel **6**) possède un taux de gonflement de 270 avec un taux d'extractibles de 18 %. Dans le cas du xyloglucane allyle, le taux de gonflement s'élève à 220 (gel **8**), ce qui est assez proche de celui de la CMC, mais le taux d'extractibles est de 63 %. Une grande partie des réactifs n'a donc pas réagi. Cette faible réactivité du xyloglucane allyle comparée à la CMC allyle peut provenir de la conformation des chaînes du xyloglucane les unes par rapport aux autres ou d'une plus faible mobilité des chaînes.

En effet, Le xyloglucane possède une \overline{M}_w de 795 000 g/mol, plus de deux fois plus élevée que celle de la CMC ($\overline{M}_w = 310\ 000$ g/mol). De plus, le xyloglucane possède une structure ramifiée avec des motifs xylose et galactose greffés sur sa chaîne. Nishinari

et al.¹⁰⁶ indiquent que le degré de substitution en galactose impacte significativement la solubilité du xyloglucane dans l'eau. Au contraire, la présence de fonction carboxylate sur la CMC lui confère une bonne solubilité et les effets de répulsions électrostatiques permettent aux chaînes de la CMC d'adopter une conformation plus étendue.

Néanmoins, les analyses faites par diffusion dynamique de la lumière (DLS) tendent à montrer que les chaînes de XG et de CMC forment des assemblages mêmes à faible concentration (1 g/L). En effet, après filtration (0,1 μm) d'une solution de XG non modifiée, il est possible de mesurer des tailles d'environ 350 ± 50 nm (≈ 400 kcps, nombre). Arruda et al.⁶⁰ ont observé un ordre de grandeur similaire : 296 ± 12 nm avec un xyloglucane ($\overline{M}_w \geq 500\,000$ g/mol) à une concentration de 5 g/L. La CMC non modifiée forme aussi des assemblages en solution dont la taille varie entre 0,01 et 1 μm . En outre, après modification allyle de la CMC (DS 0,06, 0,13 et 0,24) et du XG (DS 0,10 et 0,38), nous observons des tailles du même ordre de grandeur (0,01-1 μm). Il n'a donc pas été possible de réaliser des mesures de masse molaire par SEC sur ces polymères modifiés.

De plus, il faut noter que dans les conditions de formation des hydrogels ($C > 20$ g/L), les polymères se trouvent dans un état semi dilué, voire concentré (Tableau III.17). Dans ces conditions où le XG et la CMC sont utilisés à des concentrations $C > C^*$, les enchevêtrements sont nombreux et il n'est pas étonnant d'observer la formation d'assemblages en solution.

Tableau III.17 – Valeurs de concentration critique (C^*) pour le XG et la CMC

Polymère	\overline{M}_w (kg/mol)	C^* (g/l)	Référence
XG	465	6,2	Muller et al. ¹⁰⁷
	888	4,6	Brun-Graepi et al. ¹⁰⁸
CMC (DS = 0,7)	250	0,2	Wu et al. ⁵⁹

Par ailleurs, les caractéristiques mécaniques de certains hydrogels ont été analysées lors de tests par analyse mécanique dynamique (DMA) en compression à température ambiante (voir annexe J). Les propriétés mécaniques des gels étudiés restent en accord avec ce qui est décrit dans la littérature.

La formation d'hydrogels a également été étudiée avec des XG (ou CMC) fonctionnalisés alcyne ou allyle/alcyne (Annexe K). Néanmoins, nous avons montré que les fonctions alcyne n'étaient pas assez réactives pour aboutir à la formation d'hydrogels dans les conditions expérimentales employées. De ce fait, les polysaccharides alcyne n'ont pas donné lieu à la formation d'hydrogel et les polysaccharides allyle-alcyne ont eu le même comportement (taux d'extractibles et taux de gonflement) que leur équivalent modifié allyle uniquement (pas d'effet de la modification alcyne).

Conclusion

Ce chapitre a concerné la modification du XG et de la CMC à l'aide d'une méthode "simple" (une étape) avec des produits peu toxiques et disponibles commercialement dans des conditions principalement aqueuses.

La modification de la CMC et du xyloglucane a donc été réalisée à l'aide de différents glycidyles : GAE et GMA pour leur fonctionnalité réactive par voie radicalaire et GPE pour son utilisation principale en tant que marqueur.

La quantification du taux de greffage est déterminée par spectroscopie ^1H -RMN directe dans le cas du GAE, ou après post-modification par chimie "click" dans le cas du GPE. Il a également été possible de synthétiser des polymères possédant à la fois une modification GAE et GPE (éther mixte).

Les DS obtenus permettent d'avoir un panel de modification varié (Tableau III.18). Les DS du xyloglucane sont plus élevés que ceux de la CMC à conditions expérimentales équivalentes. Ce résultat est sans doute principalement dû au fait que la CMC est un polymère déjà modifié par des fonctions carboxylate ($\text{DS} = 0,7$) et qui possède donc moins de fonctions réactives.

Tableau III.18 – Résumé des DS obtenus après modification de la CMC et du XG

Fonctionnalité	Polymère	DS_{max}
Allyle	CMC	0,34
	XG	0,54
Alcyne	CMC	0,20
	XG	0,24
Allyle/Alcyne	CMC	0,16/0,17
	XG	0,22/0,20
Méthacrylate	CMC	0,13
	XG	-

En ce qui concerne le GMA, il n'a pas pu être greffé dans les mêmes conditions que les deux autres glycidyles, car l'ester est hydrolysé "instantanément" dans les conditions utilisées (NaOH/Eau, pH 12-13). La CMC a néanmoins pu être modifiée avec le GMA dans des conditions légèrement modifiées en remplaçant le NaOH par une base moins nucléophile : la TEA. De plus, nous avons pu observer que l'efficacité de modification est améliorée sans utilisation de TEA, l'hypothèse retenue est que les fonctions carboxylate de la CMC suffisent à catalyser la réaction. Le produit issu de cette réaction a été caractérisé par FTIR et Raman. Enfin, la spectroscopie RMN 2D a permis de montrer le greffage du GMA à la CMC. La réaction majoritaire semblerait être une ouverture du cycle époxyde par les fonctions alcools de la CMC plutôt qu'une estérification ou une transestérification. La réaction du GMA sur le XG n'a cependant pas donné de résultat détectable quelles que soient les conditions expérimentales employées (Base NaOH ou TEA ou pH neutre).

La réactivité des fonctions allyle et méthacrylate greffées sur la CMC et le XG a été mise en évidence à travers la formation d'hydrogels par co-réaction par voie radicalaire avec un acrylate de sodium et de l'acrylamide. Seul la CMC allyle de faible DS ($DS = 0,06$) n'a pas donné lieu à la formation d'hydrogel macroscopiquement visible, probablement dû au trop faible nombre de fonctions allyle distribuées le long des chaînes. Par ailleurs, les CMC et XG alcyne ne sont pas réactives dans nos conditions pour former un réseau tri-dimensionnel.

La formation d'hydrogel dans la majorité des cas valide la réactivité des groupements allyle et méthacrylate introduit sur la CMC ou le XG. Ces polymères modifiés devraient donc pouvoir être employés comme sous-couche adsorbée sur les panneaux de bois et polymérisés par voie radicalaire.

Dans la suite de ce manuscrit, nous étudierons l'impact de la fonctionnalisation du XG et de la CMC sur leur capacité à s'adsorber sur le papier Whatman et le bois.

Bibliographie

- [1] Cumpstey I. “Chemical modification of polysaccharides.” *ISRN organic chemistry* (2013).
- [2] Omidian H. & Park K. “Introduction to hydrogels.” In *Biomedical applications of hydrogels handbook*, pages 1–16. Springer (2010).
- [3] Cassano R., Trombino S., Muzzalupo R., Tavano L. & Picci N. “A novel dextran hydrogel linking trans-ferulic acid for the stabilization and transdermal delivery of vitamin E.” *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 72 , 232–238 (2009).
- [4] Chen X.-M., Yamamoto C. & Okamoto Y. “One-pot synthesis of polysaccharide 3, 5-dimethylphenylcarbamates having a random vinyl group for immobilization on silica gel as chiral stationary phases.” *Journal of separation science*, 29 , 1432–1439 (2006).
- [5] Smeds K. A. & Grinstaff M. W. “Photocrosslinkable polysaccharides for in situ hydrogel formation.” *Journal of Biomedical Materials Research*, 54 , 115–121 (2000).
- [6] Smeds K. A., Pfister-Serres A., Hatchell D. L. & GRINSTAFF M. W. “Synthesis of a novel polysaccharide hydrogel.” *Journal of Macromolecular Science—Pure and Applied Chemistry*, 36 , 981–989 (1999).
- [7] Tripodo G., Pitarresi G., Cavallaro G., Palumbo F. S. & Giammona G. “Controlled release of IgG by novel UV induced polysaccharide/poly (amino acid) hydrogels.” *Macromolecular bioscience*, 9 , 393–401 (2009).
- [8] DeMartino R. N. & Conciatori A. B. “Polygalactomannan allyl ether compositions” (1977). US Patent 4,031,306.
- [9] Bhuniya S. P., Rahman S., Satyanand A. J., Gharia M. M. & Dave A. M. “Novel route to synthesis of allyl starch and biodegradable hydrogel by copolymerizing allyl-modified starch with methacrylic acid and acrylamide.” *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 41 , 1650–1658 (2003).
- [10] Bigand V., Pinel C., Da Silva Perez D., Rataboul F., Huber P. & Petit-Conil M. “Cationisation of galactomannan and xylan hemicelluloses.” *Carbohydrate Polymers*, 85 , 138–148 (2011).
- [11] Kloser E. & Gray D. G. “Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly (ethylene oxide) in aqueous media.” *Langmuir*, 26 , 13450–13456 (2010).

- [12] Chen L., Dong J., Ding Y. & Han W. “Environmental responses of poly(N-isopropylacrylamide-co-glycidyl methacrylate derivatized dextran) hydrogels.” *Journal of Applied Polymer Science*, 96 , 2435–2439 (2005).
- [13] De Smedt S., Lauwers A., Demeester J., Van Steenberghe M., Hennink W. & Roefs S. “Characterization of the network structure of dextran glycidyl methacrylate hydrogels by studying the rheological and swelling behavior.” *Macromolecules*, 28 , 5082–5088 (1995).
- [14] van Dijk-Wolthuis W., Franssen O., Talsma H., Van Steenberghe M., Kettenes-Van Den Bosch J. & Hennink W. “Synthesis, characterization, and polymerization of glycidyl methacrylate derivatized dextran.” *Macromolecules*, 28 , 6317–6322 (1995).
- [15] Dong X., Wang Y., Huang Y., Liu J. & Jing X. “Preparation of GSH-functionalized porous dextran for the selective binding of GST by high internal phase emulsion (HIPE) polymerization.” *Journal of Materials Chemistry*, 21 , 16147–16152 (2011).
- [16] Guilherme M. R., Reis A. V., Takahashi S. H., Rubira A. F., Feitosa J. P. & Muniz E. C. “Synthesis of a novel superabsorbent hydrogel by copolymerization of acrylamide and cashew gum modified with glycidyl methacrylate.” *Carbohydrate Polymers*, 61 , 464–471 (2005).
- [17] Hemmati K., Masoumi A. & Ghaemy M. “Synthesis and characterization of pH-responsive nanohydrogels as biocompatible drug carriers based on chemically modified tragacanth gum polysaccharide.” *RSC Advances*, 5 , 85310–85318 (2015).
- [18] Kim I.-S. & Oh I.-J. “Drug release from the enzyme-degradable and pH-sensitive hydrogel composed of glycidyl methacrylate dextran and poly(acrylic acid).” *Archives of Pharmacal Research*, 28 , 983 (2005).
- [19] Peng X., Ren J., Zhong L., Sun R., Shi W. & Hu B. “Glycidyl methacrylate derivatized xylan-rich hemicelluloses : synthesis and characterizations.” *Cellulose*, 19 , 1361–1372 (2012).
- [20] Reeves R., Ribeiro A., Lombardo L., Boyer R. & Leach J. B. “Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose-methacrylate hydrogel cell scaffolds.” *Polymers*, 2 , 252–264 (2010).
- [21] Reis A. V., Cavalcanti O. A., Rubira A. F. & Muniz E. C. “Synthesis and characterization of hydrogels formed from a glycidyl methacrylate derivative of galactomannan.” *International Journal of Pharmaceutics*, 267 , 13–25 (2003).

- [22] Salama A., Shukry N. & El-Sakhawy M. “Carboxymethyl cellulose-g-poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) hydrogel as adsorbent for dye removal.” *International journal of biological macromolecules*, 73, 72–75 (2015).
- [23] Yin R., Tong Z., Yang D. & Nie J. “Glucose-responsive insulin delivery microhydrogels from methacrylated dextran/concanavalin A : Preparation and in vitro release study.” *Carbohydrate polymers*, 89 , 117–123 (2012).
- [24] Liu H., Wang A., Xu X., Wang M., Shang S., Liu S. & Song J. “Porous aerogels prepared by crosslinking of cellulose with 1, 4-butanediol diglycidyl ether in NaOH/urea solution.” *RSC Advances*, 6 , 42854–42862 (2016).
- [25] Kuang J., Yuk K. Y. & Huh K. M. “Polysaccharide-based superporous hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties.” *Carbohydrate Polymers*, 83 , 284–290 (2011).
- [26] Kurita K., Hashimoto S., Ishii S., Mori T. & Nishimura S.-I. “Efficient graft copolymerization of 2-methyl-2-oxazoline onto tosyl-and iodo-chitins in solution.” *Polymer journal*, 28 , 686 (1996).
- [27] Dax D., Chávez M. S., Xu C., Willför S., Mendonça R. T. & Sánchez J. “Cationic hemicellulose-based hydrogels for arsenic and chromium removal from aqueous solutions.” *Carbohydrate polymers*, 111, 797–805 (2014).
- [28] Chen F.-m., Wu Z.-f., Sun H.-h., Wu H., Xin S.-n., Wang Q.-t., Dong G.-y., Ma Z.-w., Huang S., Zhang Y.-j. et al. “Release of bioactive BMP from dextran-derived microspheres : a novel delivery concept.” *International journal of pharmaceutics*, 307 , 23–32 (2006).
- [29] Wang H., Zhou L., Liao J., Tan Y., Ouyang K., Ning C., Ni G. & Tan G. “Cell-laden photocrosslinked GelMA–DexMA copolymer hydrogels with tunable mechanical properties for tissue engineering.” *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, 25 , 2173–2183 (2014).
- [30] Costantini M., Colosi C., Guzowski J., Barbetta A., Jaroszewicz J., Świążkowski W., Dentini M. & Garstecki P. “Highly ordered and tunable polyHIPEs by using microfluidics.” *Journal of Materials Chemistry B*, 2 , 2290–2300 (2014).
- [31] Reis A. V., Guilherme M. R., Cavalcanti O. A., Rubira A. F. & Muniz E. C. “Synthesis and characterization of pH-responsive hydrogels based on chemically modified Arabic gum polysaccharide.” *Polymer*, 47 , 2023–2029 (2006).

- [32] Pal S., Mal D. & Singh R. “Cationic starch : an effective flocculating agent.” *Carbohydrate Polymers*, 59 , 417–423 (2005).
- [33] Haack V., Heinze T., Oelmeyer G. & Kulicke W.-M. “Starch Derivatives of High Degree of Functionalization, 8. Synthesis and Flocculation Behavior of Cationic Starch Polyelectrolytes.” *Macromolecular Materials and Engineering*, 287 , 495–502 (2002).
- [34] Heinze T., Rensing S. & Koschella A. “Starch Derivatives of High Degree of Functionalization. 13. Novel Amphiphilic Starch Products.” *Starch - Stärke*, 59 , 199–207 (2007).
- [35] Duanmu J., Gamstedt E. K. & Rosling A. “Synthesis and Preparation of Crosslinked Allylglycidyl Ether-Modified Starch-Wood Fibre Composites.” *Starch-Stärke*, 59 , 523–532 (2007).
- [36] Bendoraitiene J., Kavaliauskaite R., Klimaviciute R. & Zemaitaitis A. “Peculiarities of Starch Cationization with Glycidyltrimethylammonium Chloride.” *Starch*, 58 , 623–631 (2006).
- [37] Kavaliauskaite R., Klimaviciute R. & Zemaitaitis A. “Factors influencing production of cationic starches.” *Carbohydrate polymers*, 73 , 665–675 (2008).
- [38] Huijbrechts A. A., Huang J., Schols H. A., Van Lagen B., Visser G. M., Boeriu C. G. & Sudhölter E. J. “1-allyloxy-2-hydroxy-propyl-starch : Synthesis and characterization.” *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 45 , 2734–2744 (2007).
- [39] Lawal O. S., Yoshimura M., Fukae R. & Nishinari K. “Microporous hydrogels of cellulose ether cross-linked with di-or polyfunctional glycidyl ether made for the delivery of bioactive substances.” *Colloid and Polymer Science*, 289 , 1261–1272 (2011).
- [40] Qi H., Liebert T. & Heinze T. “Homogenous synthesis of 3-allyloxy-2-hydroxypropyl-cellulose in NaOH/urea aqueous system.” *Cellulose*, 19 , 925–932 (2012).
- [41] Breckwoldt J. & Szablikowski K. “Water-soluble polymerizable 3-allyloxy-2-hydroxypropylether of cellulose” (1994). US Patent 5,294,702.
- [42] Zhou Q., Zhang L., Li M., Wu X. & Cheng G. “Homogeneous hydroxyethylation of cellulose in NaOH/urea aqueous solution.” *Polymer Bulletin*, 53 , 243–248 (2005).

- [43] Virtanen S., Vuoti S., Heikkinen H. & Lahtinen P. “High strength modified nanofibrillated cellulose-polyvinyl alcohol films.” *Cellulose*, 21 , 3561–3571 (2014).
- [44] Pahimanolis N., Hippi U., Johansson L.-S., Saarinen T., Houbenov N., Ruokolainen J. & Seppälä J. “Surface functionalization of nanofibrillated cellulose using click-chemistry approach in aqueous media.” *Cellulose*, 18 , 1201–1212 (2011).
- [45] Barbucci R. “Polysaccharides cross-linked by ether bonds, their preparation and biomedical applications” (2008). EP Patent App. EP20,080,156,273.
- [46] Li M.-q., Tang Z.-h., Wang C., Zhang Y., Cui H.-t. & Chen X.-s. “Efficient side-chain modification of dextran via base-catalyzed epoxide ring-opening and thiol-ene click chemistry in aqueous media.” *Chinese Journal of Polymer Science*, 32 , 969–974 (2014).
- [47] Pahimanolis N., Vesterinen A.-H., Rich J. & Seppala J. “Modification of dextran using click-chemistry approach in aqueous media.” *Carbohydrate Polymers*, 82 , 78–82 (2010).
- [48] Nielsen T. T., Wintgens V., Amiel C., Wimmer R. & Larsen K. L. “Facile synthesis of β -cyclodextrin-dextran polymers by “Click” chemistry.” *Biomacromolecules*, 11 , 1710–1715 (2010).
- [49] Beheshti N., Bu H., Zhu K., Kjøniksen A.-L., Knudsen K. D., Pamies R., Hernández Cifre J. G., García de la Torre J. & Nyström B. “Characterization of Interactions in Aqueous Solutions of Hydroxyethylcellulose and Its Hydrophobically Modified Analogue in the Presence of a Cyclodextrin Derivative.” *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 , 6601–6608 (2006).
- [50] Nypelö T., Laine C., Aoki M., Tammelin T. & Henniges U. “Etherification of wood-based hemicelluloses for interfacial activity.” *Biomacromolecules*, 17 , 1894–1901 (2016).
- [51] Li Q., Wang D.-a. & Elisseff J. H. “Heterogeneous-phase reaction of glycidyl methacrylate and chondroitin sulfate : Mechanism of ring-opening- transesterification competition.” *Macromolecules*, 36 , 2556–2562 (2003).
- [52] Pahimanolis N., Sorvari A., Luong N. D. & Seppälä J. “Thermoresponsive xylan hydrogels via copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition.” *Carbohydrate polymers*, 102, 637–644 (2014).

- [53] Pohjanlehto H., Setälä H., Kammiovirta K. & Harlin A. “The use of N, N'-diallylaldardiamides as cross-linkers in xylan derivatives-based hydrogels.” *Carbohydrate research*, 346 , 2736–2745 (2011).
- [54] Nurmi L., Salminen R. & Setälä H. “Modular modification of xylan with UV-initiated thiol-ene reaction.” *Carbohydrate research*, 404, 63–69 (2015).
- [55] Laine C., Harlin A., Hartman J., Hyvärinen S., Kammiovirta K., Krogerus B., Pajari H., Rautkoski H., Setälä H., Sievänen J. et al. “Hydroxyalkylated xylans—Their synthesis and application in coatings for packaging and paper.” *Industrial crops and products*, 44, 692–704 (2013).
- [56] Köhnke T., Brelid H. & Westman G. “Adsorption of cationized barley husk xylan on kraft pulp fibres : influence of degree of cationization on adsorption characteristics.” *Cellulose*, 16 , 1109–1121 (2009).
- [57] Peresin M. S., Kammiovirta K., Setälä H. & Tammelin T. “Structural Features and Water Interactions of Etherified Xylan Thin Films.” *Journal of Polymers and the Environment*, 20 , 895–904 (2012).
- [58] McCreery R. L. vol., of 225. John Wiley & Sons (2005).
- [59] Wu Q., Shangguan Y., Du M., Zhou J., Song Y. & Zheng Q. “Steady and dynamic rheological behaviors of sodium carboxymethyl cellulose entangled semi-dilute solution with opposite charged surfactant dodecyl-trimethylammonium bromide.” *Journal of colloid and interface science*, 339 , 236–242 (2009).
- [60] Arruda I. R., Albuquerque P. B., Santos G. R., Silva A. G., Mourão P. A., Correia M. T., Vicente A. A. & Carneiro-da Cunha M. G. “Structure and rheological properties of a xyloglucan extracted from *Hymenaea courbaril* var. *courbaril* seeds.” *International journal of biological macromolecules*, 73, 31–38 (2015).
- [61] Farias M. D., Albuquerque P. B., Soares P. A., de Sá D. M., Vicente A. A. & Carneiro-da Cunha M. G. “Xyloglucan from *Hymenaea courbaril* var. *courbaril* seeds as encapsulating agent of l-ascorbic acid.” *International journal of biological macromolecules*, 107, 1559–1566 (2018).
- [62] Balaghi S., Mohammadifar M. A., Zargaraan A., Gavlighi H. A. & Mohammadi M. “Compositional analysis and rheological characterization of gum tragacanth exudates from six species of Iranian *Astragalus*.” *Food Hydrocolloids*, 25 , 1775–1784 (2011).

- [63] Kono H. "1 H and 13 C chemical shift assignment of the monomers that comprise carboxymethyl cellulose." *Carbohydrate polymers*, 97 , 384–390 (2013).
- [64] Desport J. S., Mantione D., Moreno M., Sardón H., Barandiaran M. J. & Mecerreyes D. "Synthesis of three different galactose-based methacrylate monomers for the production of sugar-based polymers." *Carbohydrate research*, 432, 50–54 (2016).
- [65] Pană A.-M., Ștefan L.-M., Bandur G., Sfirloagă P., Gherman V., Silion M., Popa M. & Rusnac L.-M. "Novel Glycopolymers Based on d-Mannose and Methacrylates : Synthesis, Thermal Stability and Biodegradability Testing." *Journal of Polymers and the Environment*, 21 , 981–994 (2013).
- [66] Bao Y., Ma J. & Li N. "Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel." *Carbohydrate Polymers*, 84 , 76–82 (2011).
- [67] Mayo F. R. & Lewis F. M. "Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization ; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate." *Journal of the American Chemical Society*, 66 , 1594–1601 (1944).
- [68] Paxton T. R. "Copolymerization reactivity ratios acrylic and methacrylic acids with butyl acrylate and butyl methacrylate." *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Letters*, 1 , 73–76 (1963).
- [69] Cabaness W., Lin T. & Parkanyi C. "Effect of pH on the reactivity ratios in the copolymerization of acrylic acid and acrylamide." *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 9 , 2155–2170 (1971).
- [70] Darvishi A., Zohuriaan Mehr M. J., Marandi G. B., Kabiri K., Bouhendi H. & Bakhshi H. "Copolymers of glycidyl methacrylate and octadecyl acrylate : synthesis, characterization, swelling properties, and reactivity ratios." *Designed Monomers and Polymers*, 16 , 79–88 (2013).
- [71] Virtanen J. & Tenhu H. "Studies on copolymerization of n-isopropylacrylamide and glycidyl methacrylate." *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 39 , 3716–3725 (2001).
- [72] Mayo F. R., Lewis F. M. & Walling C. "Copolymerization. VIII. The Relation Between Structure and Reactivity of Monomers in Copolymerization 1." *Journal of the American Chemical Society*, 70 , 1529–1533 (1948).

- [73] Heatley F., Lovell P. A. & McDonald J. “NMR studies of free-radical polymerization and copolymerization of monomers and polymers containing allyl groups.” *European polymer journal*, 29 , 255–268 (1993).
- [74] Smets G., Deval N. & Hous P. “Cyclopolymerization. V. Copolymerization of acrylic and methacrylic anhydrides with vinyl monomers.” *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 2 , 4835–4844 (1964).
- [75] Brandrup J., Immergut E. & Grulke E. A. “Polymer handbook. 4th.” *Edn. New York : A Wiley-Interscience publication* (1999).
- [76] Garner J. & Park K. “Chemically Modified Natural Polysaccharides to Form Gels.” *Polysaccharides : Bioactivity and Biotechnology*, pages 1555–1582 (2015).
- [77] Matricardi P., Alhaique F. & Coviello T. *Polysaccharide Hydrogels : Characterization and Biomedical Applications*. CRC Press (2016).
- [78] Guilherme M. R., Aouada F. A., Fajardo A. R., Martins A. F., Paulino A. T., Davi M. F., Rubira A. F. & Muniz E. C. “Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier : A review.” *European Polymer Journal*, 72, 365–385 (2015).
- [79] Chang C., Duan B., Cai J. & Zhang L. “Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery.” *European Polymer Journal*, 46 , 92–100 (2010).
- [80] Flory P. J. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press (1953).
- [81] Flory P. J. & Rehner Jr J. “Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity.” *The Journal of Chemical Physics*, 11 , 512–520 (1943).
- [82] Flory P. J. & Rehner Jr J. “Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling.” *The Journal of Chemical Physics*, 11 , 521–526 (1943).
- [83] Peppas N. A. & Merrill E. W. “Crosslinked poly (vinyl alcohol) hydrogels as swollen elastic networks.” *Journal of Applied Polymer Science*, 21 , 1763–1770 (1977).
- [84] Kong H. J., Wong E. & Mooney D. J. “Independent control of rigidity and toughness of polymeric hydrogels.” *Macromolecules*, 36 , 4582–4588 (2003).
- [85] Jeon O., Song S. J., Lee K.-J., Park M. H., Lee S.-H., Hahn S. K., Kim S. & Kim B.-S. “Mechanical properties and degradation behaviors of hyaluronic acid hydrogels cross-linked at various cross-linking densities.” *Carbohydrate polymers*, 70 , 251–257 (2007).

- [86] Bajpai A. & Mishra A. “Ionizable interpenetrating polymer networks of carboxymethyl cellulose and polyacrylic acid : evaluation of water uptake.” *Journal of applied polymer science*, 93 , 2054–2065 (2004).
- [87] Ranjha N. M. & Qureshi U. F. “Preparation and characterization of crosslinked acrylic acid/hydroxypropyl methyl cellulose hydrogels for drug delivery.” *Int J Pharm Pharm Sci*, 6 , 410 (2014).
- [88] Bocek A., Shevchuk I., Gavrilova I., Nesterova N., Panarin E., Yudin V., Lebedeva M., Popova E., Kalyuzhnaya L., Volchek B. et al. “Compatibility of carboxymethyl cellulose ionized to various degrees with poly-N-vinylformamide in composite films.” *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85 , 1413–1421 (2012).
- [89] Safronov A., Adamova L., Blokhina A., Kamalov I. & Shabadrov P. “Flory-Huggins parameters for weakly crosslinked hydrogels of poly (acrylic acid) and poly (methacrylic acid) with various degrees of ionization.” *Polymer Science Series A*, 57 , 33–42 (2015).
- [90] Eckelt J., Sugaya R. & Wolf B. A. “Pullulan and Dextran : Uncommon Composition Dependent Flory–Huggins Interaction Parameters of their Aqueous Solutions.” *Biomacromolecules*, 9 , 1691–1697 (2008).
- [91] Singh B. & Sharma V. “Influence of polymer network parameters of tragacanth gum-based pH responsive hydrogels on drug delivery.” *Carbohydrate polymers*, 101, 928–940 (2014).
- [92] Clark A. “Direct analysis of experimental tie line data (two polymer–one solvent systems) using Flory–Huggins theory.” *Carbohydrate polymers*, 42 , 337–351 (2000).
- [93] Hansen C. M. *Hansen solubility parameters : a user’s handbook*. CRC press (2002).
- [94] Lindvig T., Michelsen M. L. & Kontogeorgis G. M. “A Flory–Huggins model based on the Hansen solubility parameters.” *Fluid Phase Equilibria*, 203 , 247–260 (2002).
- [95] Kochumalayil J. J. & Berglund L. A. “Water-soluble hemicelluloses for high humidity applications–enzymatic modification of xyloglucan for mechanical and oxygen barrier properties.” *Green Chemistry*, 16 , 1904–1910 (2014).
- [96] Paulino A. T., Guilherme M. R., Reis A. V., Campese G. M., Muniz E. C. & Nozaki J. “Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide.” *Journal of colloid and interface science*, 301 , 55–62 (2006).

- [97] Ibrahim S. M., El Salmawi K. M. & Zahran A. “Synthesis of crosslinked superabsorbent carboxymethyl cellulose/acrylamide hydrogels through electron-beam irradiation.” *Journal of Applied Polymer Science*, 104 , 2003–2008 (2007).
- [98] Marci G., Mele G., Palmisano L., Pulito P. & Sannino A. “Environmentally sustainable production of cellulose-based superabsorbent hydrogels.” *Green Chemistry*, 8 , 439–444 (2006).
- [99] Kubota H. & Kuwabara S. “Cellulosic absorbents for water synthesized by grafting of hydrophilic vinyl monomers on carboxymethyl cellulose.” *Journal of applied polymer science*, 64 , 2259–2263 (1997).
- [100] Reza A. T. & Nicoll S. B. “Characterization of novel photocrosslinked carboxymethylcellulose hydrogels for encapsulation of nucleus pulposus cells.” *Acta Biomaterialia*, 6 , 179–186 (2010).
- [101] Gao X., Cao Y., Song X., Zhang Z., Zhuang X., He C. & Chen X. “Biodegradable, pH-Responsive Carboxymethyl Cellulose/Poly (Acrylic Acid) Hydrogels for Oral Insulin Delivery.” *Macromolecular bioscience*, 14 , 565–575 (2014).
- [102] Oudshoorn M. H., Rissmann R., Bouwstra J. A. & Hennink W. E. “Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerol hydrogels.” *Biomaterials*, 27 , 5471–5479 (2006).
- [103] Oudshoorn M. H., Rissmann R., Bouwstra J. A. & Hennink W. E. “Synthesis of methacrylated hyaluronic acid with tailored degree of substitution.” *Polymer*, 48 , 1915–1920 (2007).
- [104] Bencherif S. A., Srinivasan A., Horkay F., Hollinger J. O., Matyjaszewski K. & Washburn N. R. “Influence of the degree of methacrylation on hyaluronic acid hydrogels properties.” *Biomaterials*, 29 , 1739–1749 (2008).
- [105] Kim S.-H. & Chu C.-C. “Synthesis and characterization of dextran–methacrylate hydrogels and structural study by SEM.” *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 49 , 517–527 (2000).
- [106] Nishinari K., Takemasa M., Osaka J. H. Z. & Takahashi R. “2.19 Storage Plant Polysaccharides : Xyloglucans, Galactomannans, Glucomannans” (2007).
- [107] Muller F., Jean B., Perrin P., Heux L., Boué F. & Cousin F. “Mechanism of associations of neutral semiflexible biopolymers in water : the xyloglucan case reveals inherent links.” *Macromolecular Chemistry and Physics*, 214 , 2312–2323 (2013).

- [108] Brun-Graepi A. K. A. S., Richard C., Bessodes M., Scherman D., Narita T., Ducouret G. & Merten O.-W. “Study on the sol–gel transition of xyloglucan hydrogels.” *Carbohydrate Polymers*, 80 , 555–562 (2010).

Chapitre IV

Étude des propriétés d'adsorption du XG et de la CMC fonctionnalisés sur les différents substrats celluloseux

Introduction	219
1 Quantification globale de l'adsorption des polymères modifiés	221
1.1 Polymères fonctionnalisés allyle	221
1.1.1 CMC allyle	221
1.1.2 Xyloglucane allyle	224
1.1.3 Tests de désorption	226
1.2 Polymères fonctionnalisés alcyne	229
1.2.1 Fonctionnalisation alcyne	229
1.2.2 Fonctionnalisation éther mixte allyle-alcyne	231
1.3 Polymères fonctionnalisés méthacrylate	232
1.4 Bilan de la fonctionnalisation allyle, alcyne et méthacrylate	233
1.5 Quantification de l'adsorption par QCM-D	234
1.5.1 Adsorption de la CMC	235
1.5.2 Adsorption du xyloglucane	238
1.6 Bilan	240
2 Cartographie de l'adsorption	243
2.1 Sur papier Whatman	243
2.1.1 Analyse en surface	245
2.1.2 Analyse en profondeur	246
2.2 Sur fibres de bois	248
3 Valorisation pour la formation de revêtements	251
3.1 Présentation des finitions utilisées	251
3.2 Tests de décollement	252
3.3 Analyses Raman après ajout de la finition	257
Conclusion	259

Introduction

L'objectif de ce travail de thèse est de déposer sur des panneaux de bois des polymères modifiés chimiquement pour apporter des fonctions réactives par voie radicalaire. Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la fonctionnalisation de la CMC et du XG par des fonctions allyle, alcyne ou méthacrylate. Il est cependant nécessaire d'évaluer l'impact de la fonctionnalisation sur les interactions développées avec la cellulose (papier Whatman) et les composés ligno-cellulosiques (fibres de bois).

Dans un premier temps, l'évaluation de ces interactions sera réalisée par pulvérisation d'une solution aqueuse de XG et de CMC fonctionnalisé suivant le protocole décrit dans le chapitre II. De plus, une étude complémentaire de l'adsorption des polymères modifiés allyle sur des substrats cellulose sera effectuée par QCM-D.

Par la suite, nous décrirons la répartition spatiale des chaînes de polymères (XG et CMC modifié alcyne) à la surface et dans le volume de la cellulose à l'aide de la microscopie confocale Raman.

Enfin, nous présenterons des essais préliminaires de formation de revêtements à l'aide des polymères modifiés (précouche) et d'une couche de finition. Une analyse des propriétés mécaniques de ces revêtements (précouche + finition) sera ensuite menée pour caractériser l'impact de la précouche sur la résistance à la rupture du revêtement.

1. Quantification globale de l'adsorption des polymères modifiés

L'adsorption des polymères modifiés a été réalisée par pulvérisation suivant le protocole présenté dans le chapitre II : pour rappel, une solution aqueuse (5 g/L, pH 6) de CMC ou de XG fonctionnalisé (allyle, alcyne ou méthacrylate) est pulvérisée sur un substrat (papier Whatman ou fibres de bois). Le substrat est séché à l'étuve puis lavé dans une solution d'eau distillée. Les eaux de lavages sont ensuite dosées par ajout d'acide sulfurique concentré et la concentration en polysaccharide est quantifiée par spectroscopie UV/Visible. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'impact de la modification chimique du XG et de la CMC sur leurs propriétés d'adsorption sur substrat cellulosique.

1.1 Polymères fonctionnalisés allyle

1.1.1 CMC allyle

Au cours de ce projet de thèse, nous avons greffé des fonctions allyle sur la CMC. Bien que nous ayons vu que la CMC non modifiée possédait une bonne affinité pour la cellulose (papier Whatman) ou les fibres de bois, la modification pourrait avoir modifié le comportement des chaînes en solution (enchevêtrement, conformation, solubilisation/solvatation...), ainsi que leurs interactions avec le substrat. Des solutions de CMC allyle (5 g/L) ont donc été déposées par pulvérisation sur du papier Whatman et du papier en fibres de bois afin de comparer leur adsorption par rapport à la CMC non modifiée (Figure IV.1).

Lorsque le degré de substitution (DS) reste modéré ($DS \leq 0,19$), nous n'observons pas de variation significative de l'adsorption de la CMC allyle, que ce soit sur papier Whatman ou fibres de bois. Dans cette plage de DS, la fonctionnalisation ne semble pas modifier la nature des interactions mises en jeu lors de l'adsorption. Il est néanmoins probable que certaines interactions (hydrogène par exemple) soient affaiblies du fait de la modification, alors que d'autres sont créées ou renforcées (interactions hydrophobes liées aux fonctions allyle). En revanche, quand le DS atteint 0,33, la CMC allyle présente un comportement différent avec une adsorption d'environ 80 % pour les deux substrats. Par rapport aux DS plus faibles, l'adsorption est donc augmentée de 150 % sur le papier Whatman et de 40 % sur fibres de bois.

Il est à noter qu'à ce DS, la CMC allyle n'est que partiellement soluble dans l'eau, elle a donc tendance à former des amas dont la taille n'est pas mesurable par DLS (car

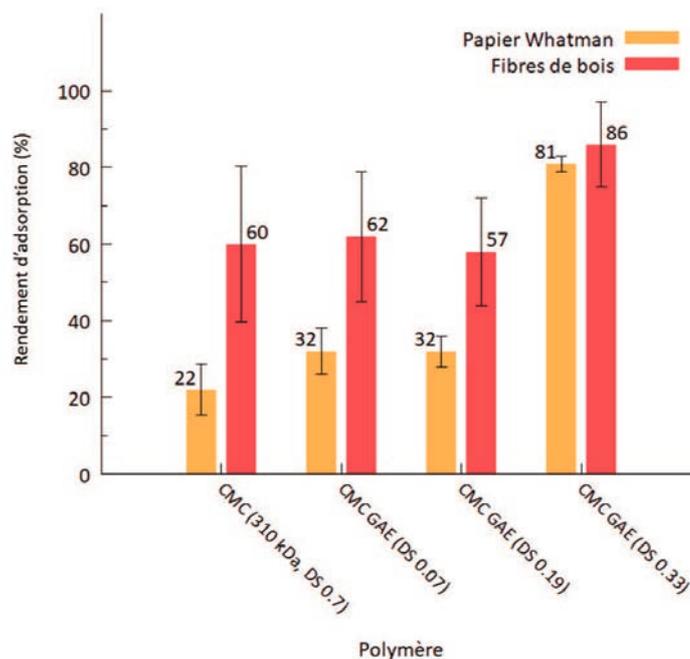


Figure IV.1 – Quantité de CMC et de CMC allyle (5 g/L, $\approx 0,5$ mL) adsorbée sur différents substrats ($m_{substrat} = 0,5$ g) à pH 6

trop gros) et qui pourraient être en partie adsorbés mécaniquement. Le dépôt serait donc constitué d'agrégats de CMC allyle plutôt que de chaînes de polymères expansées en solution. Ces agrégats sont aptes à précipiter à la surface des substrats et les quantités adsorbées sont donc plus élevées.

Ce phénomène d'agrégation a par ailleurs déjà été reporté par Stuart et al.¹ avec des CMC ($\overline{M}_w = 450\,000$ g/mol, $DS_{carboxylate} = 0,77$) substituées par des groupements dodécane sur les acides carboxyliques ($DS_{dodécane} = 0,012$). Il en résulte des polymères ayant tendance à s'agréger à pH 4-6 (> 1000 nm) et à s'adsorber sur des surfaces hydrophobes (polystyrène), pour lesquelles la CMC non modifiée ne présente aucune affinité. La présence de groupements dodécane favorise les interactions hydrophobes avec le polystyrène.

Il est donc probable que la CMC allyle (DS 0,33) établisse des interactions hydrophobes avec la lignine des fibres de bois, expliquant au moins en partie l'adsorption élevée sur ce substrat. Ce type d'interaction pourrait également être présent sur la cellulose du papier Whatman, comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre avec le xyloglucane sur la cellulose.

Nous pouvons déplorer le fait que l'incertitude sur les mesures de l'adsorption soit relativement importante sur fibres de bois. Cela est dû à la présence d'extractibles dans ces fibres qui interfèrent avec le dosage des polysaccharides en solution. De plus, comme nous avons pu le voir dans le Chapitre II, les résidus issus de l'hydrolyse de la CMC par l'acide sulfurique donnent une réponse moins sensible que ceux du XG par spectroscopie

UV/Visible. Nous avons donc choisi d'augmenter la concentration de la solution de CMC pulvérisée de 5 g/L à 20 g/L (Figure IV.2) afin de diminuer ces incertitudes. Nous nous trouvons d'ores et déjà en régime semi-dilué à 5 g/L ($C^* = 0,2 \text{ g/L}$)², l'enchevêtrement des chaînes est donc plus important à 20 g/L sans pour autant engendrer de problème lors de la pulvérisation (potentiellement lié à une viscosité élevée). Il n'a pas été possible d'atteindre cette concentration avec la CMC allyle de plus haut DS (DS 0,33), car elle n'est plus du tout soluble dans l'eau à cette concentration.

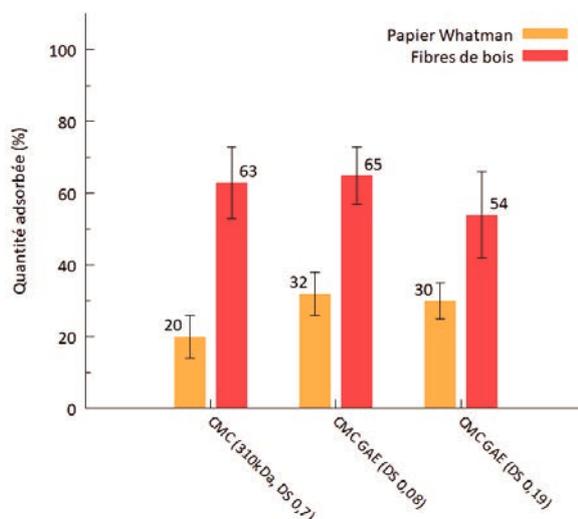


Figure IV.2 – Quantité de CMC et de CMC allyle (20 g/L, $\approx 0,5 \text{ mL}$) adsorbée sur différents substrats ($m_{\text{substrat}} = 0,5 \text{ g}$) à pH 6

L'augmentation de la concentration en CMC a bien permis de diminuer sensiblement (de l'ordre de $\approx 40\%$) les marges d'erreur de l'adsorption de CMC sur fibres de bois.

Les rendements d'adsorption sont les mêmes que sur la Figure IV.1, mais la quantité de CMC déposée a été multipliée par 4 (solution de 20 g/L au lieu de 5 g/L pour un même volume pulvérisé), quelle que soit la CMC testée (modifiée ou non). Ce résultat semble démontrer que le substrat n'est pas saturé en CMC et qu'il est possible d'en adsorber des quantités plus importantes, ce qui pourra être utile dans le cas de l'utilisation de ces polymères en tant que pré-couche^a.

D'autre part, nous avons vu par DLS (chapitre III) que la CMC allyle (quel que soit le DS) formait des "agrégats" en solution aqueuse (pH 6). La taille varie entre 0,1 et 1 μm à 5 g/L, pour atteindre des valeurs allant jusqu'à 5 μm pour des concentrations supérieures à 10 g/L. Cet effet pourrait faciliter l'augmentation de l'adsorption en réduisant la surface occupée par les chaînes de CMC qui n'ont plus une conformation étendue.

a. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas augmenté la concentration de CMC au-delà de 20 g/L.

La CMC allyle s'adsorbe donc au moins autant que la CMC non modifiée sur les substrats testés et ceci quel que soit le DS. De plus, les quantités déposées sont plus de deux fois supérieures sur fibres de bois plutôt que sur papier Whatman. Enfin, l'augmentation de la concentration conduit à une amélioration proportionnelle de la quantité de CMC adsorbée. La précouche que nous souhaitons développer doit être à la fois réactive et avoir une bonne affinité pour le bois. La CMC allyle de DS 0,19 semble donc être un bon compromis puisque ses propriétés d'adsorption ne sont pas affectées par la fonctionnalisation et sa réactivité est tout à fait satisfaisante (voir chapitre III).

1.1.2 Xyloglucane allyle

Nous rappelons que le xyloglucane (XG) peut interagir via des interactions hydrophobes avec la cellulose³.

Nous avons vu dans le chapitre II que le xyloglucane possède de fortes affinités pour la cellulose et les fibres de bois. Il est donc souhaitable que sa fonctionnalisation n'affecte pas cette affinité.

Le protocole de dépôt et de quantification de l'adsorption est identique à celui de la CMC. Les résultats ont été comparés au XG natif ($\overline{M}_w = 795\ 000$ g/mol) et sont présentés sur la Figure IV.3. Il faut noter qu'il est difficile de comparer ces résultats à ceux de la littérature, puisque celle-ci ne décrit que très peu l'adsorption de xyloglucane modifié chimiquement sur cellulose. Quand c'est le cas, cela concerne en très grande majorité des xyloglucanes modifiés uniquement en bout de chaîne⁴⁻⁹, ce qui n'impacte pas de façon significative les interactions avec la cellulose, en particulier dans le cas de XG de haute masse molaire.

- Sur papier Whatman, le DS ne semble pas avoir d'influence notable sur l'adsorption du XG, l'adsorption est autour de 50 % indépendamment du DS. Par ailleurs, il est à noter que pour un DS de 0,54, le XG n'est que partiellement soluble dans l'eau (solution turbide, mais aucune décantation observée au bout d'une heure). L'augmentation du DS pourrait modifier la nature des interactions développées avec la cellulose sans que cela ait un impact sur l'adsorption. En effet, la fonctionnalisation allyle peut limiter les liaisons hydrogène, tout en favorisant l'établissement d'interactions hydrophobes. À titre de comparaison, Xu et al.¹⁰ ont adsorbé sur du papier Whatman un xyloglucane ($\overline{M}_w = 17\ 000$ g/mol) modifié alcyne (modification régiosélective sur les galactoses par oxydation enzymatique suivie d'une amination réductrice lors de l'ajout de propargylamine^b). Tout comme les résultats que nous présentons Figure IV.3, les auteurs ne

b. DS non précisé.



Figure IV.3 – Quantité de XG et de XG allyle (5 g/L) adsorbée sur différents substrats ($m = 0,5$ g)

notent pas de différence significative d'adsorption entre le XG natif et le XG alcyne, sans toutefois proposer d'explication à ce phénomène.

Nous pouvons également nous poser la question de la conformation des chaînes de XG allyle en solution. Nous avons vu qu'à une concentration de 5 g/L en XG, on est proche de la C^* ($C^* = 4,6$ g/L pour un XG dont la \overline{M}_w est de 888 000 g/mol)¹¹. Les chaînes de XG sont donc partiellement enchevêtrées. Le XG est également connu pour développer de nombreuses interactions hydrogène intramoléculaires (à une concentration de 1 g/L, formation d'agrégats en solution de taille $> 0,5 \mu m$ visibles par DLS). Les fonctions allyle hydrophobes doivent donc probablement impacter les interactions hydrogène intra et inter moléculaires. Nous aurions donc pu nous attendre à des conformations du XG plus étendues avec moins d'agrégats, de par la présence de fonctions allyle. Malgré cela et pour des DS de 0,13 à 0,40, des phénomènes d'auto-assemblages avec pour conséquence des agrégats dont la taille peut aller jusqu'à $0,8 \mu m$ sont visibles par analyse DLS en solution aqueuse. La diminution du nombre de liaisons hydrogène semble donc être compensée par une augmentation du caractère hydrophobe du XG conféré par les fonctions allyle introduites sur les chaînes.

- L'effet au niveau des interactions sur fibres de bois est différent. Comme décrit dans le chapitre II, l'adsorption du XG non modifié est plus faible sur fibres de bois que sur

papier Whatman, car le xyloglucane possède naturellement une affinité forte avec la cellulose pure. De ce fait, le passage d'un composé 100% cellulosique (Papier Whatman) à seulement 50% (fibres de bois) limite l'adsorption du XG (52 % et 28 % respectivement). Au contraire, l'utilisation de XG allyle sur fibres de bois permet d'égaliser l'adsorption du XG natif sur papier Whatman (54 % et 52 % respectivement). Ce gain d'adsorption peut s'expliquer par des interactions hydrophobes créées avec la cellulose³, mais aussi avec la lignine présente dans les fibres de bois. Ces interactions avec la lignine ont par ailleurs déjà été observées par Barakat et al.¹² avec des xylanes non modifiés. En effet, les auteurs ont montré par spectroscopie à fluorescence que des domaines hydrophobes étaient formés lors de l'adsorption de ces polysaccharides sur la lignine.

La fonctionnalisation allyle sur XG ne modifie pas la quantité de polysaccharides adsorbée sur le papier Whatman, quel que soit le DS. Au contraire, elle entraîne une amélioration significative de l'adsorption sur fibres de bois. Nous n'observons donc pas d'effet négatif de la fonctionnalisation du XG et ces XG allyle sont réactifs vis-à-vis de monomères de type acrylamide ou acrylate de sodium comme en témoigne la formation d'hydrogels chimiques décrits dans le chapitre III. Des dérivés de XG modifiés allyle sont donc des candidats prometteurs en tant que précouche adhérente et réactive.

Les différences de comportement en adsorption entre XG et CMC allyle peuvent s'expliquer par la nature de ces deux polymères. Le XG possède naturellement une forte affinité pour la cellulose et nous avons vu dans le chapitre bibliographique que des interactions développées pouvaient être des liaisons hydrogène et des interactions hydrophobes. La fonctionnalisation allyle confère un caractère apolaire au XG et semble favoriser l'établissement d'interactions hydrophobes. La CMC est chargée négativement (pKa 4-5 et pH 6) tout comme le papier Whatman (dans une moindre mesure), ce qui limite son adsorption sur ce dernier, car nous n'utilisons pas de solution d'électrolyte susceptible d'écranter les charges.

Sur fibres de bois, les comportements des polysaccharides modifiés sont équivalents. Le pourcentage d'adsorption de la CMC allyle est aux alentours de 60 % (DS 0,07-0,19), contre 50 % pour le XG allyle (DS 0,13-0,40). Les groupements allyle, plutôt hydrophobes, introduits sur les chaînes polymère très hydrophiles modifient la nature des interactions développées avec les fibres de bois, tout en promouvant les interactions hydrophobes avec la lignine présente dans les fibres de bois.

1.1.3 Tests de désorption

L'interaction des polymères sur les fibres de bois doit être assez forte pour limiter toute désorption du substrat. C'est pourquoi nous avons évalué la désorption des polymères

adsorbés en les immergeant dans une solution d'eau distillée ($V = 200 \text{ mL}$) à 70°C pendant 2h. Pour ce faire, la CMC allyle ($DS = 0,24$) et le XG allyle ($DS = 0,40$) à 5 g/L ont été déposés sur papier Whatman par pulvérisation, puis lavés à température ambiante afin de mesurer l'adsorption. Les substrats ont ensuite été séchés puis le protocole de lavage a été répété en utilisant une solution aqueuse à 70°C et une seconde mesure de la quantité adsorbée a été réalisée. Les dérivés correspondants sont solubles dans l'eau, mais leur relativement haut DS pourrait avoir une incidence sur les interactions hydrogène avec le substrat. Ces interactions étant exothermiques, l'élévation en température peut dissocier certaines liaisons hydrogène résultant en une désorption des chaînes de XG ou de CMC. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.4.

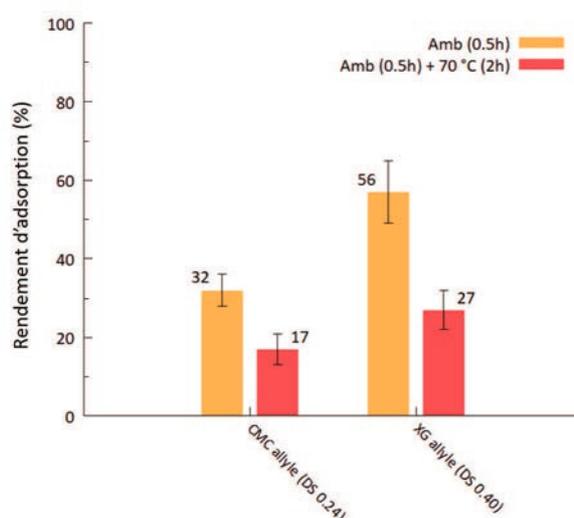


Figure IV.4 – Adsorption résiduelle de la CMC et du XG allyle (solution pulvérisée à 5 g/L) durant 2h à 70°C , pH 6

L'adsorption à température ambiante est de 56% de la masse initialement pulvérisée pour le XG allyle et 32% pour la CMC allyle. Après séchage et désorption pendant 2h à 70°C , l'adsorption totale chute à 27 et 17% respectivement, soit une perte d'environ 50% de la masse adsorbée. Cette différence conséquente est probablement liée à la dissociation d'interactions physiques par la température. Il est également possible que les chaînes désorbées ne soient pas (ou seulement en partie) en contact direct avec la cellulose, mais avec d'autres chaînes de XG, car le dépôt ne conduit pas à des couches monomoléculaires. Néanmoins, une partie non négligeable de ces polymères reste adsorbée sur la cellulose malgré l'étape d'immersion à haute température, ce qui démontre que les interactions développées à l'interface avec la cellulose sont relativement fortes.

Nous avons suivi la cinétique de désorption de ces polymères à 70°C durant 24h. Cette fois, aucun lavage n'a été réalisé préalablement à température ambiante. Après

pulvérisation de la solution aqueuse de CMC (ou XG) allyle (5 g/L) sur papier Whatman (0,5 g) puis séchage, le substrat a été immergé dans l'eau (pH 6) à 70 °C durant 24 h. Des prélèvements ont été effectués à intervalle régulier afin de déterminer la quantité de polysaccharides en solution et donc la quantité résiduelle de polysaccharide sur le substrat (Figure IV.5).

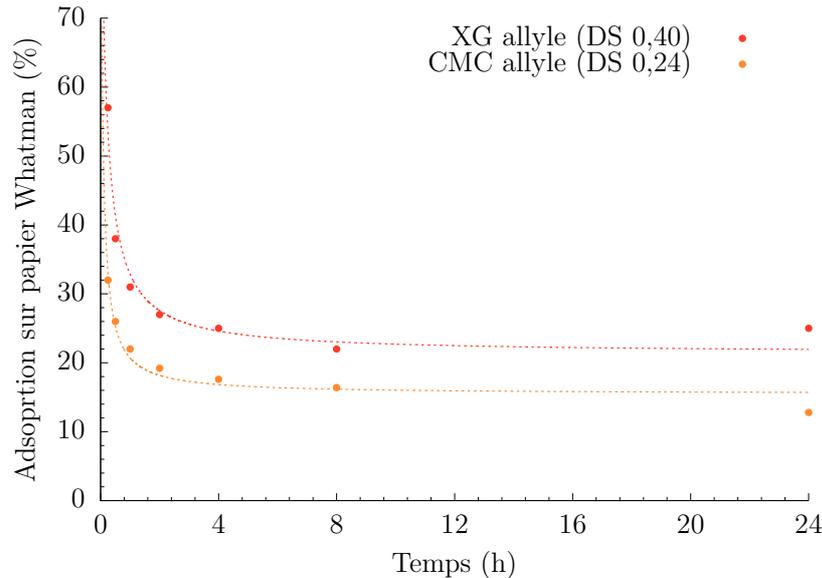


Figure IV.5 – Cinétique de désorption de la CMC et du XG allyle (solution pulvérisée à 5 g/L) après 2h à 70°C

La désorption est extrêmement rapide et se stabilise aux alentours de 23 % pour le XG allyle et 16 % pour la CMC allyle. Un plateau de désorption est atteint après 4h à 70°C. Malgré la diminution de la quantité de polymère adsorbée, les interactions avec le substrat restent assez fortes, car 40-50 % de la quantité de polymère adsorbée à température ambiante ne sont pas retirés du substrat. Ces résultats sont similaires à ceux de la Figure IV.4 après 2h à 70 °C.

De plus, ces essais à température modérée et notamment la dissociation des interactions reflètent la désorption partielle. En effet, il peut être intéressant de désorber complètement les polymères, notamment dans le cas d'un recyclage de matériau en fin de vie. En effet, ces polymères sont destinés à être utilisés en tant que couche d'accroche adsorbée sur des panneaux de bois et aptes à co-réagir de façon covalente avec des réactifs qui vont constituer le revêtement final. La possibilité de désorber la couche d'accroche par élévation de la température (possiblement couplée à une action mécanique) apparaît donc comme un moyen efficace de recyclage du panneau de bois.

1.2 Polymères fonctionnalisés alcyne

1.2.1 Fonctionnalisation alcyne

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les groupements alcyne greffés sur la CMC ou le XG ne sont pas réactifs pour former des hydrogels par voie radicalaire. Toutefois, ces composés à fonctions alcyne peuvent servir de marqueur détectable par spectroscopie Raman (développé dans la section 2).

Nous avons comparé l'adsorption de la CMC alcyne (DS 0,04, 5 g/L) et du XG (DS 0,09, 5 g/L) alcyne déposés par pulvérisation sur du papier Whatman et des fibres de bois (Figure IV.6).



Figure IV.6 – Quantité de CMC et de XG alcyne (5 g/L) adsorbée sur différents substrats ($m = 0,5$ g)

L'adsorption de la CMC alcyne (DS = 0,04) n'est pas significativement différente de celle de la CMC non modifiée que ce soit sur papier Whatman ou sur fibres de bois. Ces résultats (33 % sur PW et 63 % sur fibres de bois) sont similaires à ceux obtenus sur la CMC allyle DS 0,07 (32 % sur PW et 65 % sur fibres de bois) ou pour un DS allyle de 0,19 (Figure IV.2). Il est probable qu'à des DS faibles, les propriétés d'adsorption des polymères ne soient affectées que de manière marginale.

Pour le XG alcyne (DS = 0,09), nous pouvons observer une différence d'adsorption sur fibres de bois avec le XG natif (41 % contre 28 % respectivement). Cependant, les incertitudes sur cette mesure étant élevées, il n'est pas possible d'affirmer que la différence d'adsorption soit significative entre le XG natif et modifié alcyne, même si les dérivés XG

alcyne semblent mieux s'adsorber sur les fibres de bois. Cela irait dans le sens des résultats obtenus sur fibres de bois avec le XG allyle, qui ont montré qu'une augmentation du DS (et donc du caractère hydrophobe des chaînes de XG) conduit à une amélioration de l'adsorption sur fibres de bois.

Les résultats d'adsorption avec les fonctions alcyne ne sont pas particulièrement étonnants, car les fonctions allyle et alcyne sont assez similaires. Il en découle des comportements en adsorption sur papier Whatman et fibres de bois très proches. De plus, les solubilités en milieux aqueux des dérivés alcyne et allyle sont analogues à DS équivalent.

Nous pouvons également noter que ces polymères modifiés alcyne pourraient être utilisés avec des revêtements spécifiques à base azoture, qui réagiraient par cycloaddition de Huisgen catalysée au cuivre (chimie "click") avec les alcynes. Ces procédés ont déjà été reportés dans la littérature, notamment par Xu et al.¹⁰ avec des XG ou GGM (glucogalactomannane) modifiés alcyne (DS non précisé) adsorbés sur papier Whatman, qui forment des surfaces réactives. De la même manière, Filpponen et al.¹³ ont créé des surfaces réactives par cycloaddition catalysée au cuivre avec des CMC (DS = 0,7) modifiées soit alcyne, soit azoture par amidification des acides carboxyliques (DS = 0,60-0.63). L'adsorption a été réalisée sur des nanofibrilles de cellulose ou du papier Whatman. Dans ces deux cas, les surfaces ont ensuite été greffées à l'aide de marqueurs fluorescents ou encore de protéines permettant, par exemple, la conception de surfaces bioactives. Cela ouvre donc une voie supplémentaire d'utilisation des CMC et XG fonctionnalisés alcyne.

1.2.2 Fonctionnalisation éther mixte allyle-alcyne

De la même manière, l'adsorption de CMC et XG (5 g/L) doublement modifié allyle et alcyne a été effectuée sur papier Whatman et fibres de bois (Figure IV.7).

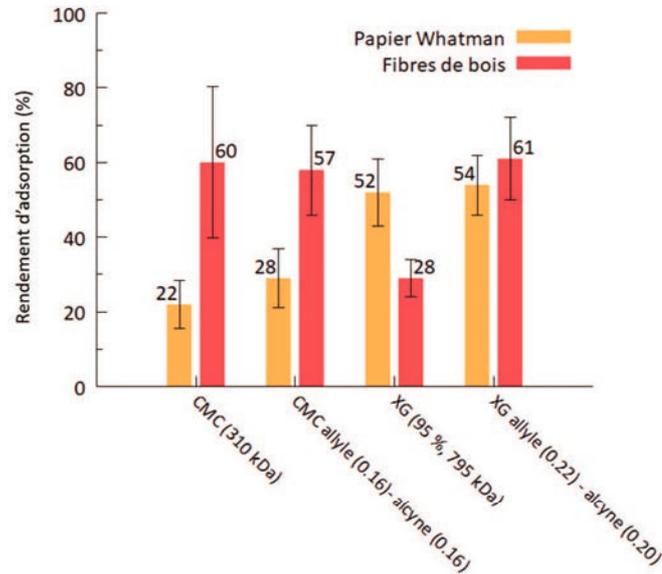


Figure IV.7 – Quantité de CMC et de XG allyle-alcyne (5 g/L) adsorbée sur différents substrats ($m = 0,5$ g)

Concernant la CMC allyle-alcyne ($DS = 0,16-0,16$, 5 g/L), les résultats sont équivalents à ceux obtenus précédemment avec des $DS \leq 0,19$ avec la CMC allyle, mais diffèrent totalement de la CMC allyle de haut DS (0,33) dont la solubilité dans l'eau est très faible. Pourtant le DS total de modification de la CMC allyle-alcyne est de 0,32. Nous avons également observé que cette CMC allyle-alcyne est aussi soluble que les autres CMC allyle ($DS \leq 0,19$) et ne forme pas de solution turbide comme la CMC allyle de DS 0,33. Le fait d'avoir deux groupements de nature différente semble modifier la conformation des chaînes de CMC en solution, limitant la formation d'agrégats.

En nous intéressant aux paramètres de solubilité de Hansen des groupements allyle éther et propargyle (Tableau IV.1), nous pouvons calculer la distance Ra entre un soluté (allyle ou propargyle) et son solvant (eau) selon l'équation (1) suivante :

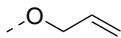
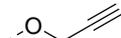
$$Ra = \sqrt{4(\delta_{1,d} - \delta_{2,d})^2 + (\delta_{1,p} - \delta_{2,p})^2 + (\delta_{1,h} - \delta_{2,h})^2} \quad (1)$$

où δ_d , δ_p et δ_h correspondent à la contribution des forces apolaires (dispersives), polaires et aux interactions hydrogène respectivement. 1 correspond au solvant et 2 au soluté.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau IV.1^c.

c. Ces paramètres ont été calculés à l'aide du logiciel HSPiP (Hansen Solubility Parameters in Practice) et ne tiennent pas compte des squelettes polysaccharide.

Tableau IV.1 – Paramètres de solubilité de Hansen des groupements allyle et propargyle

	δ_d	δ_p	δ_h	Ra
H ₂ O	15,5	16	42,3	-
	15,57	8,08	17,71	12,9
	16,13	8,45	20	11,8

Nous constatons que le groupement propargyle ($Ra = 11,8$) est théoriquement plus soluble dans l'eau que l'allyle ($Ra = 12,9$), car sa distance avec l'eau est réduite (dans l'hypothèse d'un rayon d'interaction équivalent). Il n'est donc pas illogique d'avoir une meilleure solubilité des polymères allyle-alcyne par rapport aux CMC allyle à DS total équivalent.

Concernant le XG allyle-alcyne ($DS = 0,22-0,20$ respectivement, 5 g/L), les propriétés restent similaires aux autres XG fonctionnalisés. La modification chimique du XG entraîne donc une amélioration de l'adsorption sur fibres de bois sans affecter celle sur papier Whatman. La nature de la modification (alcyne ou allyle), ainsi que son DS, a une influence négligeable sur l'adsorption.

1.3 Polymères fonctionnalisés méthacrylate

Nous avons pu voir dans le chapitre précédent que les CMC méthacrylate ($DS = 0,07$ et $0,13$) présentent l'avantage de réagir même à faible degré de modification, car la réactivité des fonctions méthacrylate est plus élevée que celles des fonctions allyle ou alcyne. Il semble toutefois important d'évaluer si les interactions avec la cellulose sont altérées ou non par la fonctionnalisation. L'adsorption par pulvérisation de solutions aqueuses de ces CMC modifiées (5 g/L) a donc été réalisée et les résultats sont décrits sur la Figure IV.8. Il faut noter qu'à ces DS et cette concentration, ces CMC sont parfaitement solubles dans l'eau.

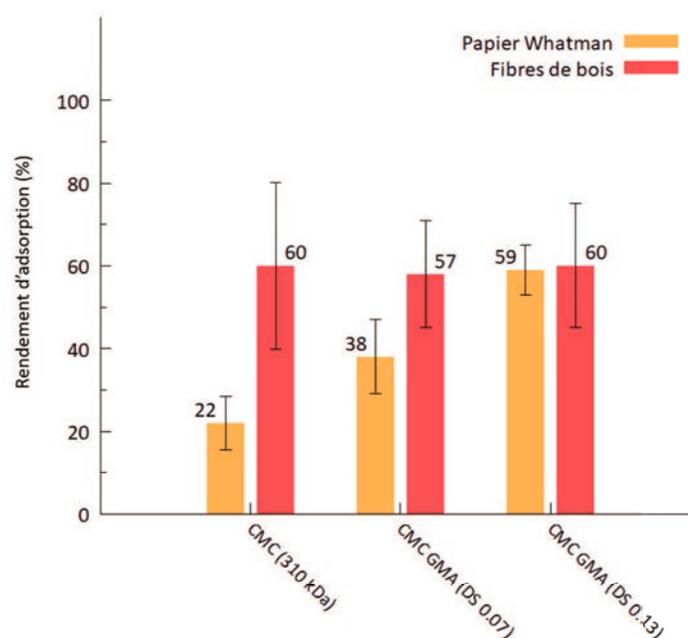


Figure IV.8 – Quantité de CMC modifiée méthacrylate (5 g/L) adsorbée sur différents substrats ($m = 0,5$ g)

Nous pouvons observer que la fonctionnalisation n'influence pas l'adsorption sur fibres de bois. En revanche, sur papier Whatman l'adsorption augmente en fonction du DS méthacrylate, passant de 22 % pour la CMC non modifiée à 59 % pour la CMC méthacrylate de DS 0,13. Ces résultats sont complètement différents de ceux observés avec les CMC allyle ou alcyne pour lesquels la fonctionnalisation a peu d'effet sur papier Whatman. Une différence structurale majeure avec les fonctions allyle ou alcyne est la présence de fonction ester sur le méthacrylate. Une hypothèse serait l'établissement de liaisons hydrogène favorables à l'adsorption entre ces esters et la cellulose présente dans le papier Whatman.

1.4 Bilan de la fonctionnalisation allyle, alcyne et méthacrylate

Quel que soit le polymère testé (XG ou CMC) ou la fonctionnalisation effectuée (allyle, alcyne ou méthacrylate), il résulte que les propriétés d'adsorption ne sont jamais inférieures à celle de leur analogue non modifié. Il apparaît même une amélioration de l'adsorption des xyloglucanes modifiés sur fibres de bois, ainsi que des CMC méthacrylate sur papier Whatman.

Il en résulte que l'utilisation de ces dérivés est compatible avec l'objectif de les utiliser comme précouche réactive.

1.5 Quantification de l'adsorption par QCM-D

Des tests complémentaires sur l'adsorption des CMC et XG fonctionnalisés ont été menés en collaboration avec l'équipe du Pr Cathala (Laboratoire INRA, Nantes) à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz avec mesure de la dissipation d'énergie (QCM-D). Pour rappel, la QCM-D est munie d'un cristal de quartz recouvert d'une électrode en or et potentiellement d'un substrat sur lequel nous souhaitons quantifier l'adsorption de polymères. Ce cristal est mis en résonance grâce à une électrode. Lors du dépôt d'un polymère à la surface du substrat, une variation de la fréquence de résonance (Δf) et de la dissipation d'énergie (ΔD) est observée.

Δf est proportionnelle à la masse déposée selon l'équation (2) de Sauerbrey :

$$\Delta m = -\frac{C \times \Delta f}{n} = -C \times \Delta f_n \quad (2)$$

où n correspond à l'harmonique utilisée (ici, $n = 3$) et C est une constante caractéristique de l'appareil utilisé (ici, $C \approx 0,177 \text{ mg.m}^{-2}.\text{Hz}^{-1}$).

La dissipation d'énergie (D) correspond à l'énergie dissipée durant une période d'oscillation. Elle caractérise les propriétés viscoélastiques de la couche de polymères et est liée ici à la conformation des chaînes en solution, au gonflement et à l'hydratation des polymères par l'eau. Lorsque la couche adsorbée est rigide, les valeurs de dissipation sont plutôt faibles ($\Delta D < 1-2 \times 10^{-6}$). Au contraire, lorsque les polymères forment une couche plus souple (par exemple gonflée par le solvant), une forte dissipation est observée.

D est calculée à partir de l'équation (3) ($\Delta D = D - D_0$) :

$$D = \frac{E_{diss}}{2\pi E_{tot}} \quad (3)$$

où E_{diss} est l'énergie dissipée durant une période d'oscillation et E_{tot} l'énergie totale.

Un protocole d'adsorption sur cellulose a été mis en place par l'équipe du Pr Cathala. L'électrode est constitué d'une surface de quartz d'or. Une couche d'hydrochlorure de poly(allylamine) (PAH) est déposée sur le quartz pour faciliter l'adhésion du substrat. Ensuite, le substrat (ici nanocristaux de cellulose "NCC" ou cellulose amorphe) est déposé par "spin-coating" sur la couche de PAH (Figure IV.9). La surface de PAH-NCC est gonflée par de l'eau jusqu'à stabilisation des valeurs de Δf et ΔD . Le flux d'eau est ensuite maintenu pendant une dizaine de minutes avant d'injecter une solution ($50 \mu\text{L}/\text{min}$) de polymère ($15 \text{ mg}/\text{L}$) à pH 7 sans présence de sel pendant 40-45 min. Une étape de rinçage est finalement réalisée afin de retirer l'excès de polymère et d'étudier la désorption des chaînes de polymère^d.

d. Le protocole d'adsorption est détaillé dans le chapitre V.

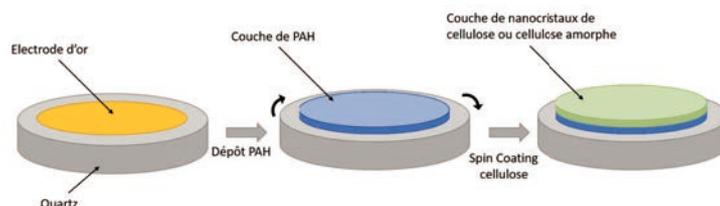


Figure IV.9 – Schéma de préparation des substrats de cellulose

Il faut noter que le mode de production (hydrolyse acide H_2SO_4) des NCC modifie l'état de surface des cristaux par introduction de groupements sulfate (SO_4^{2-}) négativement chargés. La nature du substrat (charge, taux de cristallinité, surface spécifique, etc) diffère donc totalement des substrats celluloses précédemment utilisés et cela peut modifier le type d'interactions développées.

1.5.1 Adsorption de la CMC

Dans un premier temps, la CMC a été déposée sur un substrat recouvert de PAH uniquement. Nous avons tout d'abord souhaité évaluer son adsorption sur ce substrat sans nanocristaux de cellulose (Figure IV.10).

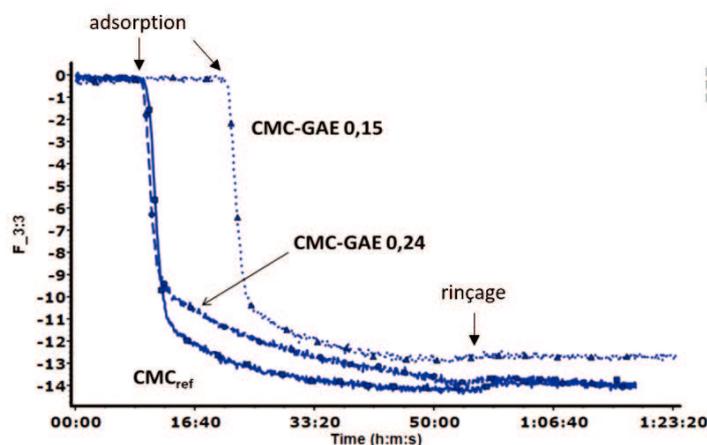


Figure IV.10 – Évolution de la variation de fréquence (Δf_3) en fonction du temps lors de l'adsorption de CMC (15 $\mu\text{g}/\text{mL}$) sur des surfaces de PAH^e

Comme attendu, quelle que soit la CMC, l'adsorption sur la couche de PAH est très importante ($\Delta m > 2\text{mg}/\text{m}^2$ sur PAH) et la couche formée est rigide ($\Delta D < 1 \times 10^{-6}$) d'après les résultats de dissipation (Tableau IV.2). Étant donné que la surface du PAH est cationique et la CMC anionique, les interactions électrostatiques sont donc extrêmement favorables. Elles surpassent de plus complètement le caractère apolaire apporté

e. L'adsorption de la CMC-GAE avec un DS de 0,15 n'a pas été réalisée dans la même expérience que les deux autres CMCs, ce qui explique le décalage en temps observé.

par la fonctionnalisation allyle, car nous n'observons pas d'effet significatif du DS sur l'adsorption.

En outre, aucune désorption n'est observée lors de l'étape de rinçage, signe du développement d'interactions fortes (électrostatiques).

Le dépôt de la CMC et de ses dérivés allyle (DS = 0,15 et 0,24) a ensuite été effectué sur des substrats PAH+NCC (Figure IV.11), qui sont plutôt chargés négativement, comme expliqué précédemment^f.

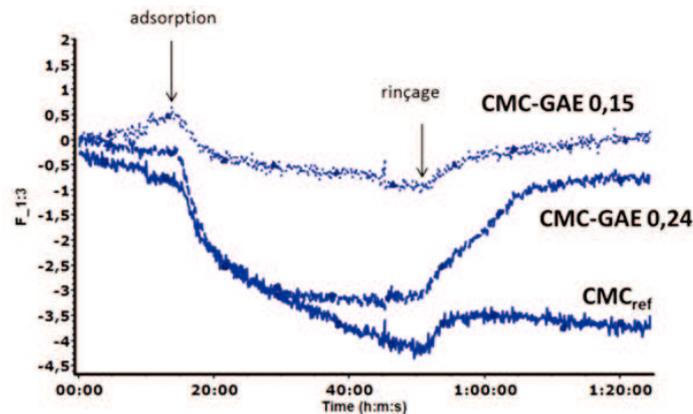


Figure IV.11 – Évolution de la variation de fréquence (Δf_3) en fonction du temps lors de l'adsorption de CMC et des dérivés allyle (15 $\mu\text{g/mL}$) sur des surfaces PAH-NCC

La CMC non modifiée (CMC_{ref}) s'adsorbe sur la surface de PAH-NCC et n'est pas désorbée après rinçage ($\Delta f \approx 3.5$ Hz). Néanmoins cette adsorption est faible comparée à l'adsorption sur substrat de PAH uniquement, pour laquelle la valeur de Δf s'élevait à 14 Hz. Cette différence s'explique par les répulsions électrostatiques qui s'établissent entre le PAH et la CMC.

Les valeurs de Δf après rinçage des CMC allyle sont, quant à elles, particulièrement faibles (Tableau IV.2), ce qui reflète une très faible adsorption sur le substrat de PAH-NCC. Toutefois, les CMC allyle (DS 0,15 et 0,24) ont des comportements différents. La CMC allyle (DS 0,24) semble d'abord s'adsorber comme la CMC non modifiée, mais elle est presque complètement désorbée lors du rinçage. Il en résulte une adsorption finale égale à celle de la CMC allyle DS 0,15. Cette dernière a une adsorption négligeable avant et après rinçage suggérant qu'il n'y a pas d'interactions favorables entre la surface de PAH-NCC et cette CMC.

On observe également une forte différence sur les valeurs d'énergie de dissipation (ΔD). Il est néanmoins difficile de conclure sur le comportement de la couche de CMC tant l'adsorption est faible et les incertitudes sur ΔD élevées.

f. Aucun sel n'a été ajouté aux solutions de CMC.

Tableau IV.2 – Valeurs moyennes de Δf_3 (Hz) et ΔD_3 ($\times 10^{-6}$) mesurées après l'adsorption des CMC allyle (15 $\mu\text{g}/\text{mL}$) sur PAH-NCC et l'étape de rinçage. Masse surfacique (mg/m^2) calculée à partir de l'équation de Sauerbrey (2 à 3 répétitions par CMC)

Solutions de CMC	Δf_3 (Hz)	ΔD_3 ($\times 10^{-6}$)	Δm (mg/m^2)
CMC _{ref}	$-3,48 \pm 0,92$	$0,50 \pm 0,35$	$0,62 \pm 0,16$
CMC allyle (DS = 0,15)	$-1,27 \pm 0,76$	$0,23 \pm 0,18$	$0,22 \pm 0,13$
CMC allyle (DS = 0,24)	$-1,22 \pm 0,26$	$2,11 \pm 1,79$	$0,22 \pm 0,05$

L'adsorption des CMC sur ce type de substrat est principalement liée à la force des interactions électrostatiques¹⁴. En effet, Orelma et al.¹⁵ ont rapporté que la CMC ne s'adsorbe pas irréversiblement sur un substrat cellulosique (CMC régénérée) sans utilisation d'une certaine concentration en électrolyte (CaCl_2). Sans sel, les répulsions électrostatiques entre CMC et les NCC sont extrêmement défavorables.

Le substrat de PAH-NCC ne semble donc visiblement pas adapté à l'étude de l'adsorption des CMC. Nous avons donc réalisé des dépôts de CMC en utilisant un substrat de cellulose neutre, en présence de sel (NaCl) afin d'écranter, au moins partiellement, les charges présentes sur la CMC.

Les NCC ont été remplacés par de la cellulose amorphe (linters de coton dissouts dans de la diméthylacétamide + LiCl). Le substrat a ensuite été gonflé par une solution d'eau saline (NaCl 10 mM), puis une solution de CMC (DS 0,07 + NaCl 10 mM) a été déposée sur la surface de PAH-Cellulose amorphe. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.12.

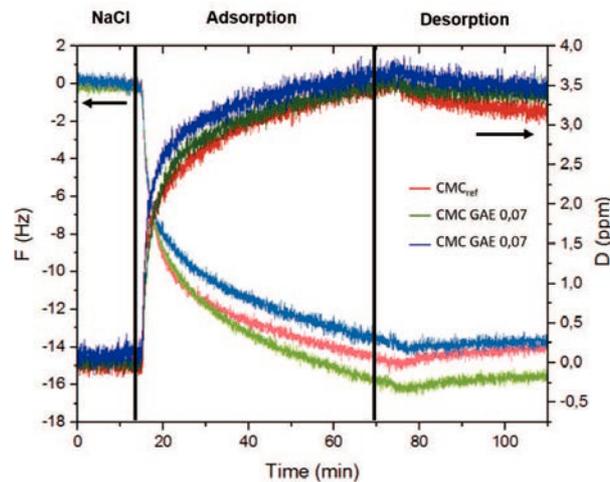


Figure IV.12 – Évolution de la variation de fréquence (Δf_3) en fonction du temps lors de l'adsorption de CMC (200 $\mu\text{g}/\text{mL}$) + NaCl (10 mM) sur des surfaces PAH-Cellulose amorphe

Les valeurs de Δf mesurée sont élevées ($\Delta f \approx 14 - 15$ Hz, $\Delta m \approx 2,5 - 2,7$ mg/m^2) que la CMC soit modifiée ou non et il n'y a pas désorption de la CMC allyle lors du rinçage contrairement au substrat de PAH-NCC. Les essais sont reproductibles sur la

CMC de référence et la CMC allyle. De plus, il n'est pas possible d'observer de différence significative entre l'adsorption de la CMC allyle (DS 0,07) et de la CMC non modifiée. Les valeurs de dissipation sont également assez élevées ($\Delta D \approx 3 - 4.10^{-6}$), indiquant un fort gonflement de la couche de CMC allyle liée au caractère très hydrophile de la CMC et à la présence de charges négatives qui exaltent cette hydrophilie.

L'écrantage partiel des charges de la CMC, associé à l'utilisation d'un substrat neutre permet donc de limiter l'impact des répulsions électrostatiques et est donc plus adapté pour étudier l'adsorption de polymères chargés négativement, tels que la CMC. De plus, la modification allyle n'a pas d'influence sur l'adsorption, du moins à faible DS. Ces résultats sont concordants avec l'analyse faite sur papier Whatman, pour laquelle aucune différence notable entre la CMC allyle (DS 0,08) et le CMC non modifiée n'avait été observée.

1.5.2 Adsorption du xyloglucane

Les XG allyle (DS 0,10, 0,21, 0,29) et XG natif (15 μ g/mL) ont été déposés sur des surfaces de PAH-NCC (Figure IV.13). Les résultats et masses adsorbées sont regroupés dans le Tableau IV.3.

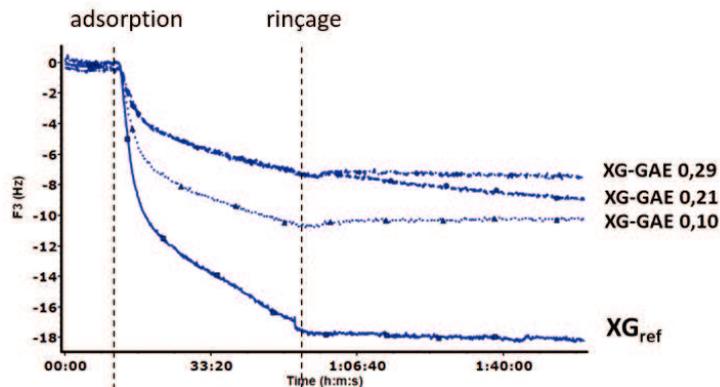


Figure IV.13 – Évolution de la variation de fréquence (Δf_3) en fonction du temps lors de l'adsorption de XG (15 μ g/mL) sur des surfaces PAH-NCC

Comme rapporté dans la littérature, le XG s'adsorbe en grande quantité sur la surface de PAH-NCC, $\Delta f \approx 17$ Hz soit $\Delta m \approx 3$ mg/m². Ces valeurs sont similaires à celles mesurées par Eronen et al.¹⁶ lors du dépôt de XG ($\overline{M}_v = 190\ 000$ g/mol, $C = 0,3-10$ μ g/mL) sur des nanofibrilles de cellulose ou par Villares et al.¹⁷ lors de l'adsorption de XG ($\overline{M}_w = 202\ 000$ g/mol, $C = 100$ μ g/mL) sur nanocristaux de cellulose.

Lorsque le xyloglucane est substitué par des fonctions allyle, son adsorption diminue d'environ 50 % par rapport au XG natif. En effet, la fonctionnalisation allyle diminue l'hydrophilie du XG. En outre, la substitution du XG augmente son encombrement stérique et limite le nombre de fonctions alcool disponibles pour établir des liaisons hydrogène

avec les NCC. Il est toutefois difficile de resituer ces résultats par rapport à la littérature, puisqu'il existe peu d'études s'intéressant à l'impact de la modification quand celle-ci apporte des groupements apolaires. Les travaux rapportés portent sur des modifications chimiques permettant d'introduire des groupements ioniques parfaitement solubles dans l'eau et mentionnent principalement l'établissement d'interactions électrostatiques^{18,19}.

Enfin, l'étape de rinçage n'a pas d'effet sur la fréquence, quel que soit le XG. L'adsorption est donc considérée comme irréversible à cette température.

Tableau IV.3 – Valeurs moyennes de Δf_3 (Hz), ΔD_3 ($\times 10^{-6}$) et Δm (mg/m^2) mesurées après l'adsorption des XG allyle (15 $\mu g/mL$) sur PAH-NCC et l'étape de rinçage (répétitions 1-3)

Solutions de XG	Δf_3 (Hz)	ΔD_3 ($\times 10^{-6}$)	Δm (mg/m^2)
XG _{ref}	$-16,82 \pm 1,82$	$1,22 \pm 0,36$	$2,98 \pm 0,32$
XG allyle (DS = 0,10)	$-10,59 \pm 0,55$	$1,20 \pm 0,24$	$1,87 \pm 0,10$
XG allyle (DS = 0,21)	-8,58	0,437	1,52
XG allyle (DS = 0,29)	$-6,27 \pm 1,11$	$0,94 \pm 0,35$	$1,11 \pm 0,20$

Que le XG soit fonctionnalisé ou non, les valeurs de dissipation d'énergie restent $< 2.10^{-6}$, ce qui est caractéristique de la formation de couches plutôt rigides et peu hydratées²⁰. Il faut noter qu'à la concentration utilisée (15 mg/L), le XG se trouve bien en dessous de sa concentration critique d'enchevêtrement ($C^* \approx 5$ g/L). Néanmoins, Villares et al.¹⁷ ont montré que si la concentration est > 6 mg/L, les chaînes de XG ($\overline{M}_w = 202\ 000$ g/mol) s'adsorbent rapidement sur les NCC et ne peuvent pas se réarranger, la conformation des chaînes de XG sur les NCC ne serait donc pas plane et aurait tendance, dans ces conditions, à former des boucles sur la surface des NCC. Il faudrait atteindre un régime très dilué ($C < 3,5$ mg/L) pour observer un réarrangement des chaînes de XG adsorbées sur la couche de NCC et obtenir une conformation étendue de celles-ci (Figure IV.14). Dans ce cas et comme expliqué dans le chapitre I, le XG a tendance à former des zones hydrophobes expulsant l'eau contenue entre ses chaînes, ce qui rigidifie la couche de XG.

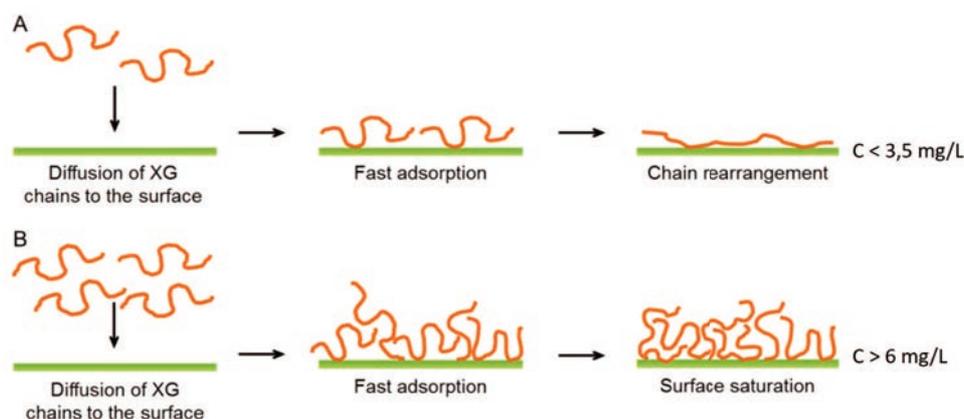


Figure IV.14 – Adsorption de XG ($\overline{M}_w = 202\,000$ g/mol) sur NCC A) en régime très dilué ($C < 3.5$ mg/L), B) en régime dilué ($C > 6$ mg/L)¹⁷

1.6 Bilan

Nous avons pu comparer l'adsorption par pulvérisation de la CMC et du XG modifié allyle, alcyne et méthacrylate sur papier Whatman et fibres de bois. Les résultats d'adsorption obtenus par pulvérisation indiquent que le XG natif est plus à même de s'adsorber sur la cellulose pure (papier Whatman), plutôt que sur des fibres de bois (environ 50 % de cellulose). Le XG a été fonctionnalisé par des groupements réactifs hydrophobes qui améliorent les interactions avec les parties hydrophobes (lignine) des fibres de bois. Les résultats ont montré que la substitution n'a pas d'influence significative sur l'adsorption.

L'adsorption de la CMC sur papier Whatman n'est également pas influencée significativement par la fonctionnalisation allyle, sauf à DS élevé (0.33), lié à des problèmes de solubilité dans l'eau. Les résultats d'adsorption sont élevés sur fibres de bois (55-60 %).

Les quantités adsorbées par pulvérisation sur fibres de bois entre CMC et XG allyle sont équivalentes. De plus, la fonctionnalisation n'a pas d'impact négatif sur l'adsorption sur fibres de bois et permet au contraire de l'améliorer dans le cas du XG. De ce point de vue, ces deux polymères semblent donc être parfaitement adaptés dans le cadre de l'application industrielle recherchée.

Les résultats obtenus par QCM-D sur la CMC suggèrent que l'utilisation d'un substrat partiellement chargé négativement (NCC) sans présence de sel n'est pas adaptée et ne permet pas d'avoir de résultats significatifs dues aux répulsions électrostatiques défavorables pour l'adsorption de polymères chargés négativement. Les essais ont donc été réitérés dans des conditions adaptées avec une cellulose amorphe neutre (à base de coton) et une solution de CMC contenant du NaCl. Il en résulte qu'à faible DS, la CMC allyle s'adsorbe aussi bien que la CMC non modifiée et que l'impact de la fonctionnalisation est

négligeable.

En ce qui concerne le XG, nous avons pu voir que le DS (allyle) du XG limite son adsorption sur les NCC par rapport au XG natif, ce qui pourrait être due à une perte d'affinité pour la cellulose (phénomène d'agrégation) et à un encombrement stérique plus élevée. Les propriétés d'adsorption restent toutefois très bonnes malgré la fonctionnalisation et bien supérieures à la CMC non modifiée sur ce substrat.

2. Cartographie de l'adsorption

Nous venons de voir que les polymères modifiés s'adsorbent en quantité significative sur papier Whatman et sur fibres de bois. Néanmoins, il s'agit d'une donnée globale qui ne renseigne pas sur la répartition spatiale des polymères déposés à la surface et en profondeur du substrat. La connaissance de cette répartition est importante, car le but est d'avoir finalement une couche adhérente et dont les fonctions réactives sont accessibles.

Afin d'étudier cette répartition, nous avons exploité la microscopie Raman confocale. En effet, la fonction alcyne est un marqueur de choix pour la spectroscopie Raman, car particulièrement sensible comme nous avons pu le voir dans le chapitre II. De plus, la microscopie confocale permet d'analyser une surface sur un plan focal bien défini. Ainsi, il est possible d'analyser un échantillon à divers niveaux de profondeur sur une surface de plusieurs centaines de μm^2 avec un pas minimal de $1 \mu m$ et donc de réaliser une cartographie volumique de l'adsorption des différents polymères (XG et CMC) fonctionnalisés alcyne. Les substrats cellulosiques utilisés ne sont pas complètement plans, ce qui va influencer les intensités Raman détectées.

Le spectroscopie Raman est équipé d'un laser 532 nm, muni d'un objectif 50x et d'une ouverture N de $50 \mu m$. Le diamètre du spot laser est donné à $\approx 2-3 \mu m$ par le constructeur.

2.1 Sur papier Whatman

Les premières cartographies ont été réalisées sur papier Whatman, car ce substrat constitue un modèle simple. En effet, le spectre du papier Whatman est parfaitement défini (100 % cellulose) et sa surface est assez plane pour réaliser des analyses Raman précises sur ses fibres. Ce substrat cellulosique est facilement analysable par spectroscopie Raman (Figure IV.15 en orange).

Nous observons donc les vibrations en élongation des fonctions -OH à 3300 cm^{-1} , -CH à 2900 cm^{-1} , ainsi que les élongations C-O-C à 1100 cm^{-1} , caractéristiques de la cellulose. En déposant une solution de CMC alcyne (DS = 0,04) par pulvérisation sur le papier Whatman, nous pouvons observer la présence d'une bande caractéristique de la fonction alcyne à 2115 cm^{-1} , sur la Figure IV.15 en rouge. C'est le seul pic de la CMC alcyne aisément identifiable sur papier Whatman, car les structures de la CMC et du substrat sont extrêmement proches en spectroscopie Raman. En effet, contrairement à l'infrarouge, les bandes liées aux liaisons C=O sont peu visibles par Raman. Néanmoins, étant donné que le nombre de fonctions alcyne introduites par chaîne est assez faible, il

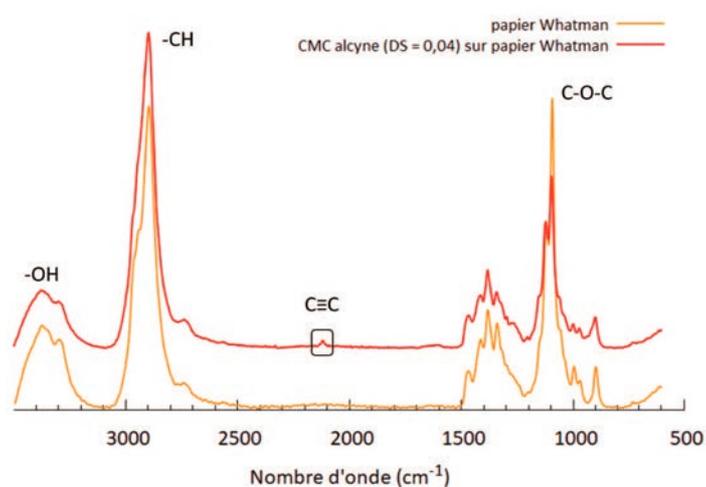


Figure IV.15 – Spectres Raman du papier Whatman (en orange) et d'une CMC alcyne (DS = 0,04) déposée sur le papier Whatman (en rouge)

a été nécessaire d'augmenter la concentration de la solution de CMC de 0,5 à 2 wt% afin d'améliorer la sensibilité de l'analyse.

2.1.1 Analyse en surface

La microscopie confocale permet de réaliser des analyses spectrales sur tout un plan focal plutôt qu'en un seul point. Le pic caractéristique de la fonction alcyne à 2115 cm^{-1} est sélectionné sur chacune des analyses et est normalisé par le pic caractéristique des liaisons C-O-C du papier Whatman à 1100 cm^{-1} , afin de tenir compte des fluctuations de densité de matière. La variation de l'intensité du pic alcyne est représentée sur la Figure IV.16 (cartographie de $380 \times 380\ \mu\text{m}^2$ avec un pas de $10\ \mu\text{m}^2$).

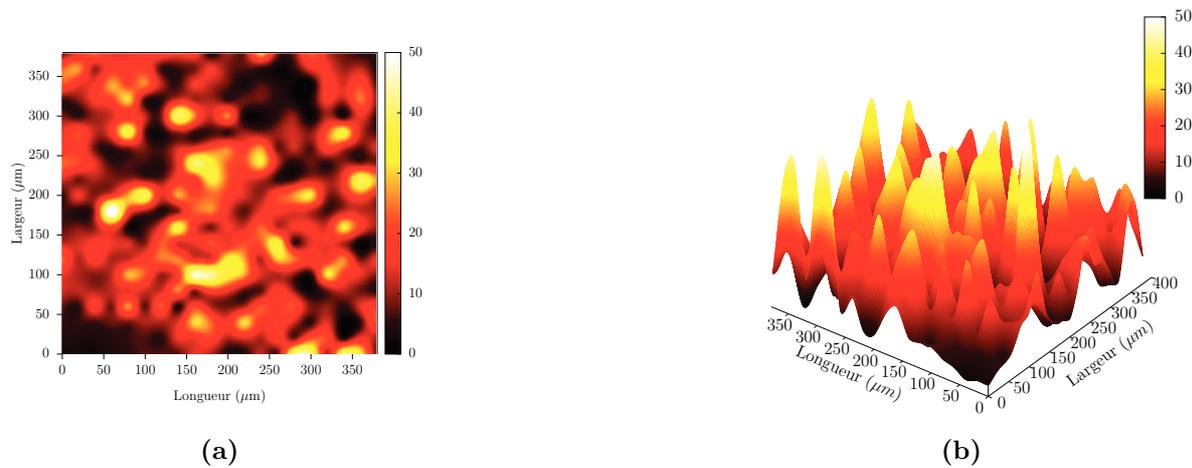


Figure IV.16 – Cartographie en vue a) 2D et b) 3D du dépôt de CMC alcyne ($DS = 0,04$) à 20 g/L sur papier Whatman à 2115 cm^{-1} normalisée par le pic à 1100 cm^{-1}

Sur cette cartographie, l'intensité est directement liée à la concentration de fonctions alcyne au point analysé ; et plus l'intensité est élevée, plus les couleurs tirent vers le jaune. Cette cartographie permet de voir que la surface présente un gradient de concentration de fonction alcyne. En effet, la surface du substrat n'est pas complètement plane, cela peut impacter les intensités détectées. Il est également possible que cela soit causé par un dépôt hétérogène à la surface du substrat. Néanmoins, la CMC alcyne est présente sur la majorité de la surface analysée (intensité > 5), mais des gradients de quantité de matière sont observés. Concernant les régions les plus sombres (intensité < 5), il est possible que la CMC alcyne soit présente, mais en trop faible quantité pour être détectée par spectroscopie Raman ou que les chaînes aient diffusé en profondeur dans le substrat.

La même analyse a été réalisée avec un XG alcyne ($DS = 0,09$) visible sur la Figure IV.17 (cartographie de $220 \times 270\ \mu\text{m}^2$ avec un pas de $10\ \mu\text{m}$).

Nous observons peu de zones avec une intensité forte (> 35) et dans l'ensemble la répartition des chaînes de XG alcyne est plus homogène qu'avec les CMC alcyne (bien visible par comparaison des figures IV.16b et IV.17b). Les chaînes de XG alcyne pourraient

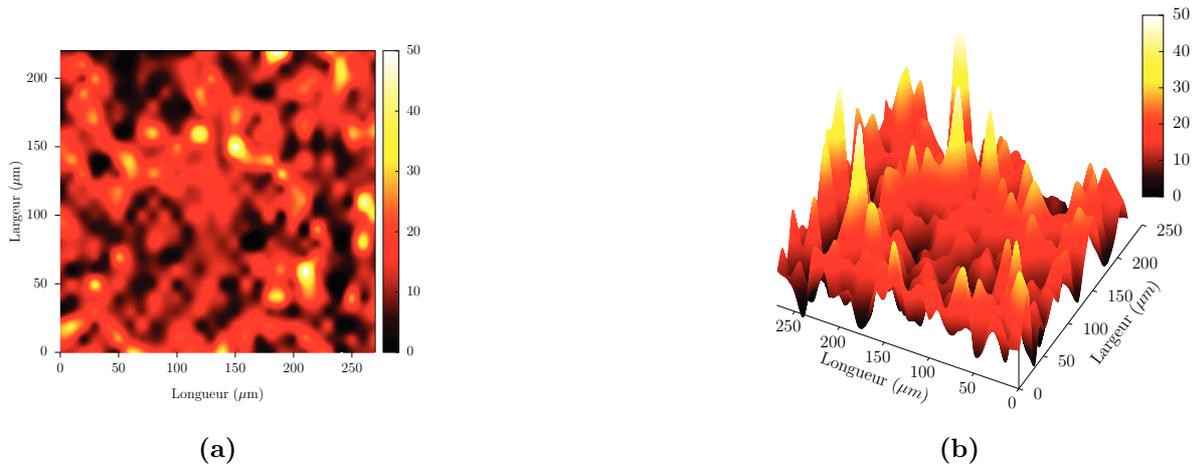


Figure IV.17 – Cartographie en vue a) 2D et b) 3D du dépôt de XG alcyne ($DS = 0,09$) sur papier Whatman à 2115 cm^{-1} normalisée par le pic à 1100 cm^{-1}

avoir tendance à s'adsorber sur les fibres de cellulose en conformation étendue plutôt que de former des agrégats, comme décrit dans la littérature^{20,21}. De plus, malgré une masse molaire plus élevée que la CMC, il est possible que les chaînes de XG alcyne diffusent plus facilement au sein des fibres de cellulose (papier Whatman très poreux) grâce à leur plus grande affinité pour celles-ci (meilleure adsorption comme décrit dans la partie 1.2.1).

2.1.2 Analyse en profondeur

Nous avons étudié la diffusion en profondeur des polymères alcyne déposés sur papier Whatman. Pour cela, le plan focal initial a été placé légèrement au-dessus du substrat (profondeur = $0 \mu\text{m}$), puis un point du substrat a été scanné dans sa profondeur^g (sur $100 \mu\text{m}$) avec un pas de $10 \mu\text{m}$. L'analyse, représentée sur la Figure IV.18, montre l'intensité du pic alcyne à 2115 cm^{-1} normalisée par le pic à 1100 cm^{-1} en fonction de la profondeur d'analyse.

Le maximum d'intensité à 2115 cm^{-1} est atteint quand le plan focal se situe à la surface du substrat. Cette intensité reste maximale sur une dizaine de micromètres avant de progressivement diminuer. Au total, la présence de CMC alcyne est détectable sur approximativement $40 \mu\text{m}$, c'est-à-dire le diamètre d'une fibre. Il y a donc bien une diffusion en profondeur des chaînes de CMC alcyne au sein du substrat. Ce résultat n'est pas étonnant au vu de la forte porosité du papier Whatman. En effet, lors de la pulvérisation, l'eau fait gonfler les pores du substrat et rend la diffusion possible.

Le même type de résultat est obtenu avec la pulvérisation de XG alcyne ($DS = 0,09$)

g. La profondeur sondée est $2-5 \mu\text{m}$ (donnée constructeur)

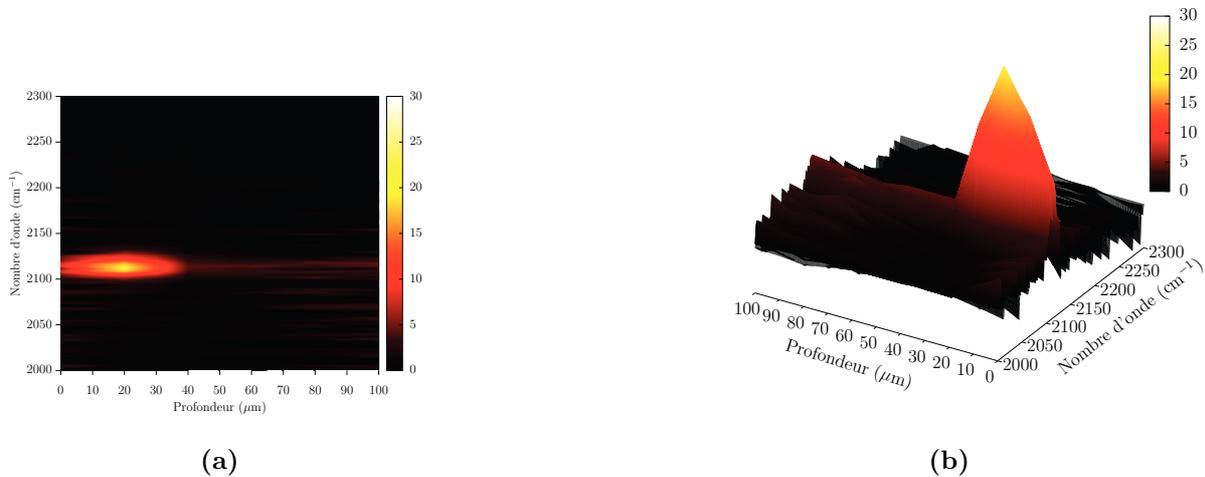


Figure IV.18 – Analyse en profondeur en vue a) 2D et b) 3D d'une CMC alcyne (DS = 0,04, 2115 cm⁻¹) pulvérisée sur papier Whatman normalisée par le pic à 1100 cm⁻¹

sur papier Whatman (Figure IV.19). Il diffuse sur environ 40 μm dans le substrat. La masse molaire moyenne du XG est plus de 2 fois supérieure à celle de la CMC (795 kDa pour le XG contre 310 kDa pour la CMC), nous ne voyons donc pas non plus d'influence significative de la masse molaire sur la diffusion dans le substrat.

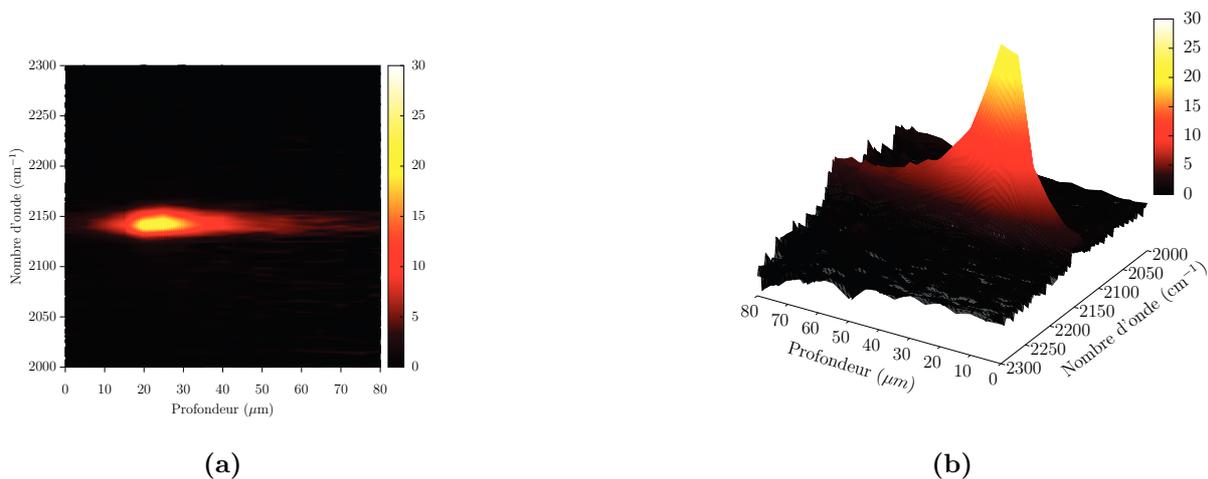


Figure IV.19 – Analyse en profondeur en vue a) 2D et b) 3D du XG alcyne (DS = 0,09, 2115 cm⁻¹) pulvérisée sur papier Whatman normalisée par le pic à 1100 cm⁻¹

2.2 Sur fibres de bois

L'analyse du dépôt sur papier Whatman est intéressante en tant que modèle, car elle permet une visualisation relativement aisée du XG ou de la CMC alcyne sur le substrat. Cependant, ce substrat n'est pas complètement représentatif des fibres de bois (morphologie, composition chimique...). C'est pourquoi nous avons voulu faire ces cartographies avec les polymères pulvérisés sur des fibres de bois.

Cependant, la spectroscopie Raman est très sensible à la fluorescence des composés de la lignine, riche en aromatiques et des extractibles contenant des polyphénols que l'on retrouve dans les fibres de bois²². Ceux-ci sont susceptibles de fluorescer à la longueur d'onde du laser utilisé (532 nm dans notre cas). En effet, Pandey et al.²³ ont montré que l'excitation laser (524 nm) d'échantillons induit la fluorescence de composés des fibres de bois.

Le signal Raman est faible et celui dû à la fluorescence le surpasse largement, ce qui rend l'analyse Raman des fibres de bois difficile. Néanmoins, diverses techniques peuvent être employées pour limiter le signal fluorescent ou le séparer du signal Raman. Elles sont décrites dans l'annexe L.

L'analyse des fibres de bois par spectroscopie Raman avec un laser de 532 nm est caractéristique de la présence de fluorescence (Figure IV.20 en rouge). Ce type de spectre n'est pas analysable, il n'est même pas possible d'identifier le pic le plus intense du bois, qui est celui des composés de la lignine²⁴ aux alentours de 1600 cm^{-1} .

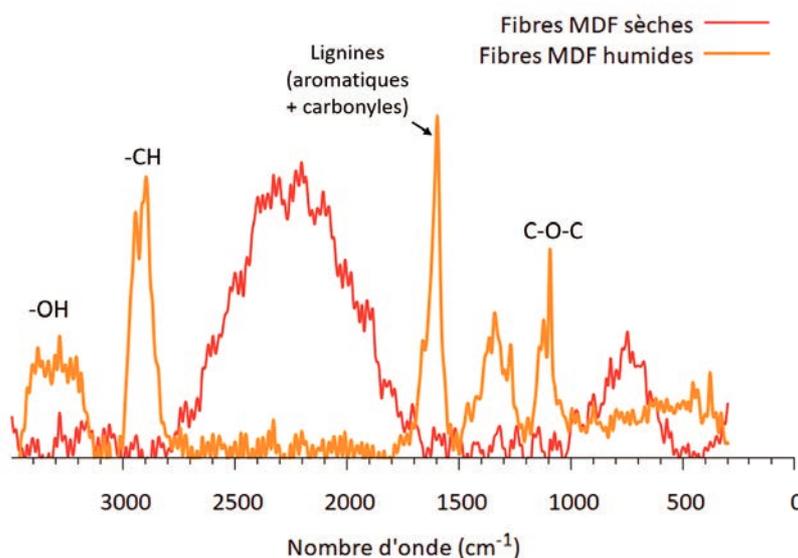


Figure IV.20 – Spectres Raman de fibres de bois sèches (en rouge) et humides (en orange)^h

Quand les fibres sont sèches, le signal fluorescent prédomine largement sur le signal Raman, il est donc impossible d'identifier le moindre pic caractéristique des fibres de bois. Toutefois, leur humidification permet d'effacer le signal fluorescent (voir annexe L). Nous retrouvons donc les pics caractéristiques de la cellulose et des hémicelluloses (en particulier les liaisons glycosidiques C-O-C à 1100 cm^{-1}), ainsi que le pic caractéristique de la lignine à 1600 cm^{-1} , qui correspond aux liaisons aromatiques et carbonyles.

Le spectre est cependant plus bruité que celui obtenu sur papier Whatman. Il est donc assez difficile d'observer le pic alcyne à 2115 cm^{-1} des CMC et des XG alcyne déposés sur les fibres de bois. En affinant les réglages à une hauteur donnée, nous avons pu obtenir un spectre de la CMC alcyne sur les fibres de bois humidifiées (Figure IV.21).

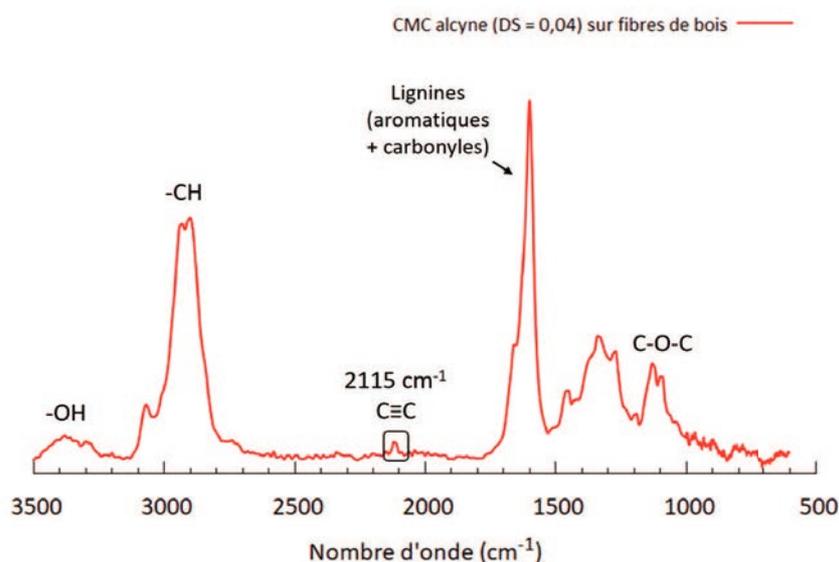


Figure IV.21 – Spectre Raman de la CMC alcyne (DS = 0,04) à 20 g/L déposée sur des fibres de bois MDF humidifiées

À 2115 cm^{-1} , nous pouvons voir un léger pic correspondant à la fonction alcyne présente sur la CMC modifiée (DS = 0,04). Ce pic est uniquement visible après optimisation des conditions d'acquisition (nombre de scans multiplié par 4, optimisation de l'intensité du laser, isolement des fibres de bois sur la lamelle...). De ce fait, il n'a pas été possible d'obtenir une cartographie précise sur fibres de bois avec la CMC ou le XG alcyne. En effet, la surface du papier Whatman est bien plus plane que celle des fibres de bois, ce qui rend la focalisation en chaque point au niveau de la surface des fibres impossible (pas d'autofocus sur la machine utilisée).

h. Les intensités de ces deux spectres ne sont pas comparables, le spectre des fibres sèches (en rouge) est en réalité bien plus intense que son homologue avec des fibres humides (en orange).

La cartographie Raman sur fibres de bois n'est donc pas possible dans les conditions expérimentales testées (laser 532 nm). Nous avons également pu tester l'analyse de fibres de bois avec un laser à 780 nm. Le laser étant plus haut en longueur d'onde, son énergie est plus faible, la fluorescence devrait donc être moins marquée. Néanmoins, le spectre des fibres de bois (voir annexe M) est extrêmement imprécis avec une ligne de base déformée caractéristique des effets de fluorescence²⁵.

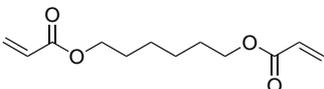
Une étude plus adaptée aux substrats fluorescents pourrait être envisagée avec un laser proche infrarouge (1084 nm) ou à l'aide du dispositif de Kerr décrit dans l'annexe L, afin d'obtenir des cartographies précises sur fibres de bois.

3. Valorisation pour la formation de revêtements

3.1 Présentation des finitions utilisées

Nous avons pu voir que la CMC et le XG fonctionnalisé allyle s'adsorbent efficacement sur la cellulose pure (papier Whatman) et sur les fibres de bois et qu'ils sont réactifs avec des monomères classiques de type acrylate et acrylamide. Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons générer un revêtement réactif après dépôt sur le substrat. Afin de tester cette réactivité sur les substrats, nous avons utilisé des formulations réactives commerciales. Il s'agit ici de finitions à base de prépolymères uréthane/acrylate représentatives de ce que l'on peut retrouver dans l'industrie des revêtements : Desmolux[®] U500 et U680H fournis par la société Allnex (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 – Caractéristiques des prépolymères uréthane/acrylate du Desmolux[®] U500 et U680H

Référence commerciale	Desmolux [®] U500	Desmolux [®] U680H
Type	Uréthane acrylate aromatique	Uréthane acrylate aliphatique
Diluant	-	 20 wt% de diacrylate de 1,6-hexanediol
Fonctionnalité acrylate	3,9	3,8
Viscosité à 23°C (MPa.s)	6 000	29 000
\overline{M}_n (g/mol)	2 000	1 400

Ces solutions sont des prépolymères constitués à partir de polyols, de diisocyanates et d'acrylates hydroxylés. Les diisocyanates réagissent dans un premier temps avec les polyols selon une réaction de polyaddition pour donner des chaînes de polyuréthane. Dans un second temps, les acrylates hydroxylés vont être utilisés comme agents de terminaison et s'additionnent aux fonctions isocyanate qui n'ont pas réagi.

Enfin, la polymérisation radicalaire, via l'utilisation d'un photo-amorceur, est effectuée sous un banc UV afin de polymériser les différents acrylates, formant un réseau polyuréthane/acrylate.

Les solutions U500 et U680 sont particulièrement visqueuses. Elles ont été diluées avec de l'acétate d'éthyle (solvant non réactif s'évaporant lors du passage sous banc UV), afin

d'être pulvérisées facilement. La composition finale des solutions est : 68 % de U500 ou U680H, 30 % d'acétate d'éthyle et 2 % d'irgacure 184 (photo-amorceur). Ces solutions sont pulvérisées sur des panneaux de bois industriels (préalablement modifiés ou non par un dépôt de CMC ou de XG modifiés allyle) constitués de fibres de bois (MDF) et 8% de colle (urée/formol). La polymérisation est réalisée par passage du panneau sur un banc UV muni d'un bulbe Hg dont le spectre d'émission est en adéquation avec l'adsorption du photo-amorceur. Le protocole opératoire est décrit précisément dans le chapitre V.

3.2 Tests de décollement

Après réticulation et séchage (24h sous dessiccateur à température ambiante), les revêtements formés présentent des défauts macroscopiques (craquelures et décollement) visibles sur tous les échantillons obtenus (Figure IV.22).

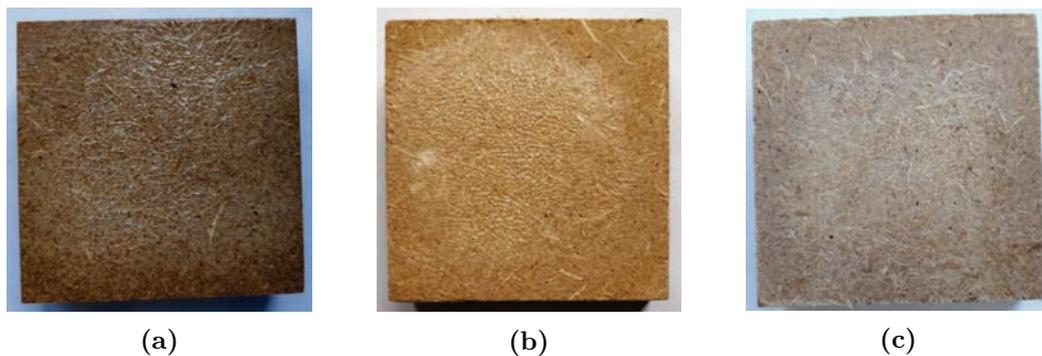


Figure IV.22 – Photos des revêtements avec a) la finition U500 seule ; b) CMC allyle (DS 0,19) suivie de U500 ; c) CMC méthacrylate (DS 0,13) suivie de U500

Il serait donc nécessaire d'optimiser les conditions de dépôt afin de limiter ces phénomènes de fissure. Afin de comparer l'affinité des revêtements pour le panneau de bois, l'adhésion du revêtement a été évaluée qualitativement par un test de décollement de type "pull off" (Figure IV.23). Cette technique permet de connaître la contrainte à la rupture. De plus, l'état du revêtement après décollement permet de vérifier si l'adhésion est plutôt de nature cohésive ou adhésive.

Un plot métallique est collé sur le revêtement du panneau de bois à l'aide d'une colle époxyde. Après séchage, un test de traction est effectué en tirant sur le plot perpendiculairement au panneau de bois jusqu'à son décollement (Figure IV.24).

Ces tests ont été réalisés avec des panneaux de bois revêtus des finitions U500 et U680 seules, ainsi qu'avec des panneaux sur lesquels une précouche de XG ou de CMC modifié allyle (DS 0,14 et 0,19 respectivement) ou méthacrylateⁱ (DS 0,13) a été appliquée avant

i. dans le cas de la CMC

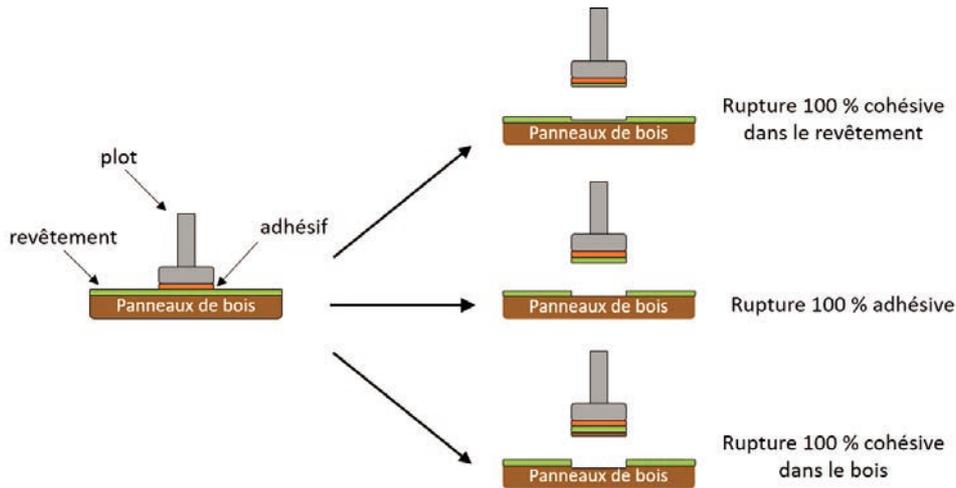


Figure IV.23 – Test pull off

de pulvériser la finition. Les solutions contenant les différentes pré-couches étant aqueuses, nous avons également réalisé des pulvérisations de solution d'eau distillée sur les panneaux (avec ou sans finition) suivies d'une étape de séchage afin de déterminer si la présence d'eau (lors de la pulvérisation) interfère sur la cohésion du panneau de bois et donc sur ses caractéristiques mécaniques.



Figure IV.24 – Test pull off a) avant et b) après décollement sur un panneau de bois revêtu de XG allyle avec la finition U500

Que ce soit avec la finition seule ou avec le système précouche + finition, la rupture se fait dans le panneau de bois sans trace du revêtement sur le panneau. Les résultats montrent donc que l'adhésion est 100 % cohésive dans le panneau de bois (comme montré sur la Figure IV.24b). L'affinité des revêtements pour le bois est donc suffisamment élevée pour éviter toute rupture adhésive. Cela semble montrer que la précouche ne modifie pas significativement le comportement macroscopique de la finition déposée sur le panneau.

La comparaison de l'adhésion entre revêtement seul et précouche + revêtement a été évaluée par traction (pull off). Les résultats des contraintes maximales obtenues lors du décollement du plot sont reportés sur la Figure IV.25.

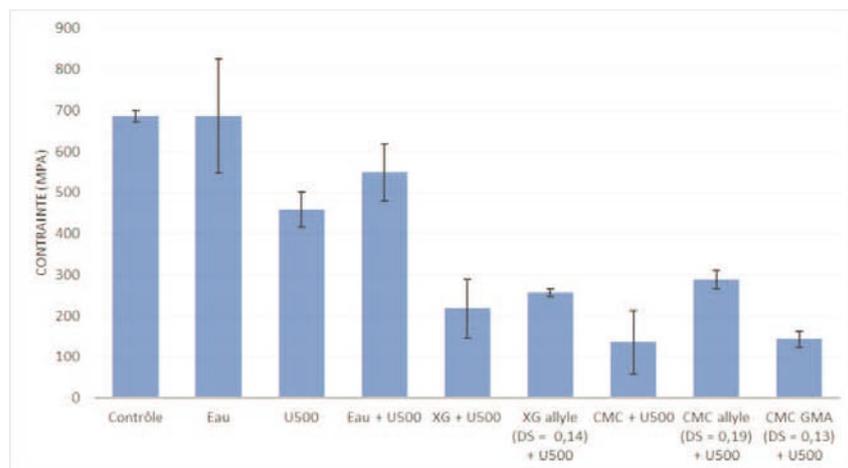


Figure IV.25 – Contraînte à la rupture avec la finition U500 (traction pull off)

Les précouches sont déposées via des solutions à base aqueuse ; les panneaux étant particulièrement hydrophiles, nous avons aussi mesuré la contraînte à la rupture sur des panneaux qui ont été préalablement humidifiés puis séchés sous flux d'air chaud (noté "eau" sur la figure), afin d'évaluer l'influence de la présence d'eau sur la surface des panneaux.

Le panneau de bois sans revêtement (contrôle et eau) atteint une contraînte d'environ 700 MPa que sa surface ait été humidifiée ou non. Cela correspond donc à la cohésion des fibres de bois entre elles. Cependant, l'eau a tendance à déstabiliser la surface du panneau, expliquant la dispersion des résultats obtenus.

L'ajout de la finition U500 sur le panneau diminue la contraînte à la rupture autour de 450 MPa. Il est possible qu'une partie de la finition pénètre légèrement dans les fibres de bois diminuant ainsi la cohésion du bois à sa surface, ce qui peut altérer ses propriétés mécaniques. Il est également possible que les conditions de réticulation ne soient pas optimales, aboutissant à une plus faible cohésion des fibres.

Un second type de comportement est observé lors de l'ajout d'une précouche à base de XG ou de CMC. La présence de la précouche diminue encore la contraînte à la rupture des revêtements, sans pour autant générer une rupture adhésive. Les précouches à base de CMC et XG non modifiés possèdent une affinité très forte pour le bois, comme cela a été étudié lors de l'adsorption sur fibres de bois. Les chaînes de XG et de CMC pourraient diffuser dans la structure du panneau qui perd sa cohésion de surface, donnant une contraînte à la rupture < 300 MPa.

L'utilisation de CMC fonctionnalisée allyle montre une tendance à l'amélioration des propriétés adhésives du revêtement comparé à la CMC pure. Des résultats différents sont obtenus avec la CMC méthacrylate (GMA), alors que nous avons vu que ces groupements sont plus réactifs que les allyles. De plus, une partie des fibres de bois (en surface) du

panneau pourrait être incluse dans un réseau constitué par les chaînes de polysaccharide ayant diffusé dans le panneau, ce qui expliquerait que l'adhésion reste cohésive dans le bois, même avec l'utilisation d'une précouche. Il est également possible qu'une partie de la lignine réticule avec la précouche ou la finition lors de la polymérisation par UV (création de radicaux sur la lignine), la modification de lignine par polymérisation ayant déjà été rapportée dans la littérature²⁶.

Ces essais ont été reproduits avec la seconde finition U680 (Figure IV.26).

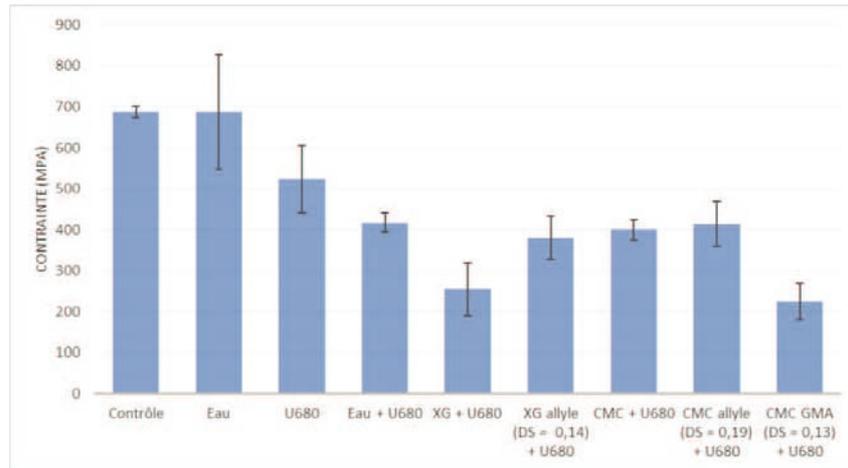


Figure IV.26 – Contrainte à la rupture avec la finition U680 (traction pull off)

L'eau a une influence plus élevée sur cette finition. En effet, la contrainte à la rupture est d'environ 500 MPa pour le U680 seul, mais atteint 400 MPa quand une solution aqueuse est ajoutée préalablement sur la surface. En effet, Ozdemir et al.²⁷ ont montré que l'adhésion d'un revêtement polyuréthane sur panneaux de bois MDF diminue lorsqu'ils ont été soumis à des taux d'humidité relatifs croissants (jusqu'à 85 %) avant application du revêtement.

La finition U680 est dans l'ensemble plus adhésive que la finition U500 quand elle est associée à des précouches à base de XG ou de CMC (contrainte à la rupture jusqu'à 400 Mpa avec U680 contre 300 MPa avec U500). L'emploi de XG allyle comme précouche améliore les propriétés d'adhésion du revêtement par rapport au XG natif, jusqu'à atteindre les contraintes de la finition Eau + U680. Il n'y a donc, dans ce cas pas d'effet négatif de l'utilisation de la précouche sur l'adhésion.

La CMC offre également de bons résultats d'adhésion, sans pour autant révéler de différence significative entre la CMC non modifiée et une CMC réactive à base allyle. En revanche, la CMC méthacrylate (CMC GMA) diminue drastiquement les propriétés d'adhésion du revêtement.

L'utilisation d'une précouche dégrade les valeurs de contrainte à la rupture du revêtement sur le panneau de bois en modifiant ses propriétés de surface. Cet effet est

cependant dépendant de la finition utilisée, car bien plus limité lors de l'utilisation de la finition U680. Dans ce cas, le dépôt de XG ou de CMC allyle n'a que peu d'influence sur l'adhésion. Il faudrait vérifier qu'ils améliorent bien les propriétés de résistance à l'humidité des finitions. Il faut toutefois noter que les panneaux utilisés sont des panneaux MDF industriels traités avec des additifs. La surface est notamment relativement hydrophobe (généralement traitement à la cire) pour améliorer la stabilité dimensionnelle du panneau en présence d'humidité²⁸. Ces résultats sont donc préliminaires à une étude plus approfondie avec des panneaux plus adaptés aux revêtements à base aqueuse.

3.3 Analyses Raman après ajout de la finition

Une expérience complémentaire a été menée sur papier Whatman. La précouche est une CMC modifiée allyle (DS = 0,16) et alcyne (DS = 0,16) et la finition est la solution U680. Le protocole de polymérisation est le même que celui utilisé pour les panneaux de bois. Le but de cette expérience est de mesurer l'épaisseur de la finition sur papier Whatman et de déterminer la profondeur d'adsorption des chaînes de CMC au sein du substrat.

L'analyse en profondeur du papier Whatman avec son revêtement (CMC allyle/alcyne + U680) est présentée sur la Figure IV.27. La valeur de 100 % correspond au maximum d'intensité détecté sur les pics caractéristiques de la finition et du papier Whatman (1456 et 1094 cm^{-1} respectivement).

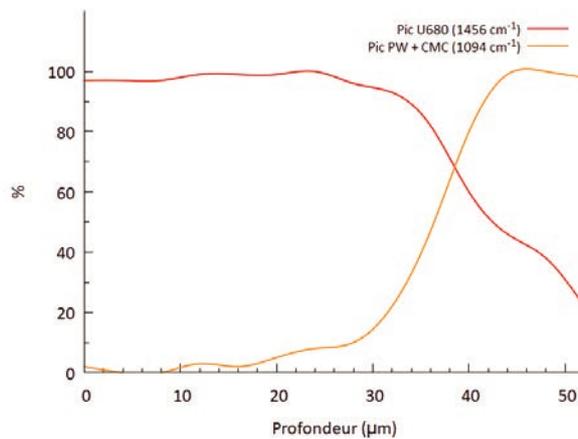


Figure IV.27 – Analyse Raman en profondeur d'une précouche de CMC allyle-alcyne (DS 0,16/0,16) déposée sur papier Whatman et avec la finition U680

La couche de finition représente une épaisseur d'environ 30-35 μm et nous pouvons voir qu'elle pénètre bien dans les fibres de cellulose du papier Whatman. À partir d'une profondeur de 40 μm , le spectromètre analyse la surface du papier Whatman. Nous avons donc réalisé une analyse surfacique de $95 \times 55 \mu\text{m}^2$ à partir d'une profondeur de 40 μm afin d'observer la présence de CMC. L'expérience a été réitérée à une profondeur de 50 et de 60 μm pour voir l'évolution de l'intensité du pic caractéristique de l'alcyne à 2115 cm^{-1} dans le papier Whatman (Figure IV.28). Les spectres ont été normalisés par rapport au pic C-O-C à 1100 cm^{-1} du papier Whatman.

L'intensité du pic alcyne est visible sur la majeure partie de la surface analysée à une profondeur de 40 μm . En pénétrant de 10 μm supplémentaire dans la surface, nous pouvons observer l'augmentation des zones sans alcyne (intensité < 10), qui provient du fait que l'alcyne est de moins en moins présent sur les fibres de cellulose. À 60 μm , la fonction alcyne est présente seulement sur certaines fibres. La répartition des fonctions

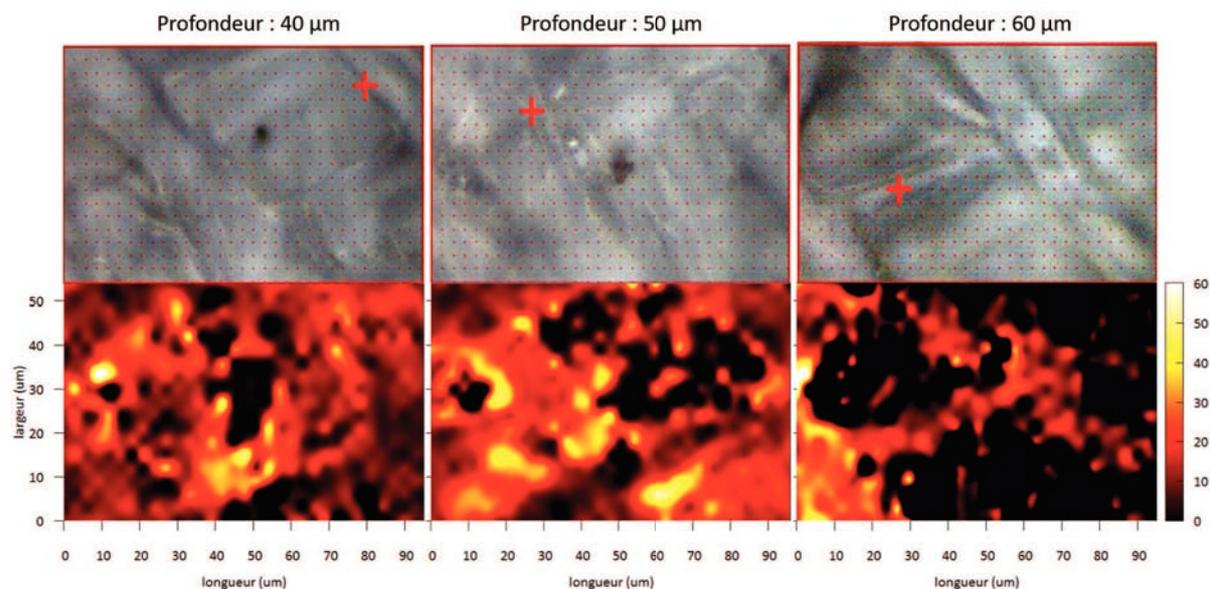


Figure IV.28 – En bas, analyse Raman surfacique et en profondeur d’une précouche de CMC alcyne-allyle (DS 0,16/0.16) déposée sur papier Whatman et polymérisée avec la finition U680. En haut, image microscope (x50) de la surface à une profondeur donnée

alcyne dans l’espace n’est donc pas homogène, mais il y a bien diffusion des chaînes de polymère dans l’épaisseur du substrat.

Il est donc possible de détecter la présence d’alcyne après co-réaction avec une couche de finition. Un spectromètre Raman muni d’un laser proche infrarouge (1084 nm) pourrait permettre le même type d’analyse sur les panneaux de bois.

Conclusion

Ce chapitre a été dédié à l'analyse de l'adsorption des polysaccharides modifiés sur des substrats (ligno-)cellulosiques et à leur valorisation en tant que précouche réactive et adhésive. Dans ce cadre, le XG et la CMC modifiés avec des fonctionnalités allyle, alcyne ou méthacrylate ont été déposés sur du papier Whatman (100 % cellulose) et des fibres de bois (≈ 50 % cellulose).

Quelle que soit la nature du polymère (XG ou CMC), les modifications allyle, alcyne ou méthacrylate n'ont pas eu d'impact négatif sur leurs propriétés d'adsorption sur papier Whatman ou fibres de bois. Au contraire, une augmentation de l'hydrophobie s'est révélée bénéfique, dans certaines conditions, pour l'adsorption sur fibres de bois.

L'analyse de l'adsorption par microbalance à cristal de quartz (QCM-D) sur des nanocristaux de cellulose (NCC) révèle cependant une plus faible affinité des XG modifiés allyle pour ce substrat par rapport au XG natif, qui pourrait être dû à la présence d'agrégats qui limitent les interactions avec les nanocristaux de cellulose ou à une diminution du nombre de liaisons hydrogène avec le substrat. Néanmoins, l'adsorption reste assez élevée malgré la fonctionnalisation chimique.

L'adsorption de CMC sans sel sur des nanocristaux de cellulose par microbalance à cristal de quartz n'est pas adaptée due aux répulsions électrostatiques défavorables entre la CMC et les nanocristaux de cellulose. Toutefois, l'utilisation d'un substrat neutre (cellulose amorphe) et la solubilisation de la CMC en présence de sel permet de pallier ces problèmes et de mettre en évidence que la CMC allyle à faible DS s'adsorbe aussi bien que la CMC non modifiée.

L'utilisation de polymères modifiés alcyne permet de caractériser leur dépôt sur la surface du papier Whatman à l'aide de la microscopie Raman confocale (la fonction alcyne est un marqueur de choix). Le XG et la CMC alcyne sont déposés sur toute la surface du substrat avec des hétérogénéités liées à la topologie de surface ou à la présence/formation d'agrégats lors du dépôt.

La cartographie de ces polymères déposés sur fibres de bois n'a cependant pas été possible, due à la fluorescence du substrat.

L'utilisation de la CMC et du XG modifiés avec une finition industrielle donne des résultats encourageants. En effet, même si les expériences indiquent une diminution de l'adhésion sur les panneaux recouverts d'une précouche, l'adhésion reste 100 % cohésive dans le bois.

Bibliographie

- [1] Stuart M. C., Fokkink R., Van der Horst P. & Lichtenbelt J. T. “The adsorption of hydrophobically modified carboxymethylcellulose on a hydrophobic solid : effects of pH and ionic strength.” *Colloid & Polymer Science*, 276 , 335–341 (1998).
- [2] Wu Q., Shangguan Y., Du M., Zhou J., Song Y. & Zheng Q. “Steady and dynamic rheological behaviors of sodium carboxymethyl cellulose entangled semi-dilute solution with opposite charged surfactant dodecyl-trimethylammonium bromide.” *Journal of colloid and interface science*, 339 , 236–242 (2009).
- [3] Lopez M., Bizot H., Chambat G., Marais M.-F., Zykwinska A., Ralet M.-C., Driguez H. & Buléon A. “Enthalpic Studies of Xyloglucan- Cellulose Interactions.” *Biomacromolecules*, 11 , 1417–1428 (2010).
- [4] Zhou Q., Baumann M. J., Piispanen P. S., Teeri T. T. & Brumer H. “Xyloglucan and xyloglucan endo-transglycosylases (XET) : Tools for ex vivo cellulose surface modification.” *Biocatalysis and Biotransformation*, 24 , 107–120 (2006).
- [5] Bodin A., Ahrenstedt L., Fink H., Brumer H., Risberg B. & Gatenholm P. “Modification of nanocellulose with a xyloglucan–RGD conjugate enhances adhesion and proliferation of endothelial cells : implications for tissue engineering.” *Biomacromolecules*, 8 , 3697–3704 (2007).
- [6] Brumer H., Zhou Q., Baumann M. J., Carlsson K. & Teeri T. T. “Activation of Crystalline Cellulose Surfaces through the Chemoenzymatic Modification of Xyloglucan.” *Journal of the American Chemical Society*, 126 , 5715–5721 (2004).
- [7] Teeri T. T., Brumer III H., Daniel G. & Gatenholm P. “Biomimetic engineering of cellulose-based materials.” *TRENDS in Biotechnology*, 25 , 299–306 (2007).
- [8] Zhou Q., Greffe L., Baumann M. J., Malmström E., Teeri T. T. & Brumer H. “Use of xyloglucan as a molecular anchor for the elaboration of polymers from cellulose surfaces : a general route for the design of biocomposites.” *Macromolecules*, 38 , 3547–3549 (2005).
- [9] Zhou Q., Rutland M., Teeri T. & Brumer H. “Xyloglucan in cellulose modification.” *Cellulose*, 14 , 625–641 (2007).
- [10] Xu C., Spadiut O., Araújo A. C., Nakhai A. & Brumer H. “Chemo-enzymatic Assembly of Clickable Cellulose Surfaces via Multivalent Polysaccharides.” *ChemSusChem*, 5 , 661–665 (2012).

- [11] Brun-Graeppi A. K. A. S., Richard C., Bessodes M., Scherman D., Narita T., Ducouret G. & Merten O.-W. “Study on the sol–gel transition of xyloglucan hydrogels.” *Carbohydrate Polymers*, 80 , 555–562 (2010).
- [12] Barakat A., Winter H., Rondeau-Mouro C., Saake B., Chabbert B. & Cathala B. “Studies of xylan interactions and cross-linking to synthetic lignins formed by bulk and end-wise polymerization : a model study of lignin carbohydrate complex formation.” *Planta*, 226 , 267 (2007).
- [13] Filpponen I., Kontturi E., Nummelin S., Rosilo H., Kolehmainen E., Ikkala O. & Laine J. “Generic method for modular surface modification of cellulosic materials in aqueous medium by sequential "click" reaction and adsorption.” *Biomacromolecules*, 13 , 736–742 (2012).
- [14] Kargl R., Mohan T., Bračić M., Kulterer M., Doliška A., Stana-Kleinschek K. & Ribitsch V. “Adsorption of carboxymethyl cellulose on polymer surfaces : Evidence of a specific interaction with cellulose.” *Langmuir*, 28 , 11440–11447 (2012).
- [15] Orelma H., Teerinen T., Johansson L.-S., Holappa S. & Laine J. “CMC-modified cellulose biointerface for antibody conjugation.” *Biomacromolecules*, 13 , 1051–1058 (2012).
- [16] Eronen P., Junka K., Laine J. & Österberg M. “Interaction between water soluble polysaccharides and native nanofibrillar cellulose thin films.” *BioResources*, 6 , 4200–4217 (2011).
- [17] Villares A., Moreau C., Dammak A., Capron I. & Cathala B. “Kinetic aspects of the adsorption of xyloglucan onto cellulose nanocrystals.” *Soft Matter*, 11 , 6472–6481 (2015).
- [18] Ristić T., Mohan T., Kargl R., Hribernik S., Doliška A., Stana-Kleinschek K. & Fras L. “A study on the interaction of cationized chitosan with cellulose surfaces.” *Cellulose*, pages 1–11 (2014).
- [19] Lee S. H., Lee H. L. & Youn H. J. “Adsorption and viscoelastic properties of cationic xylan on cellulose film using QCM-D.” *Cellulose*, 21 , 1251–1260 (2014).
- [20] Villares A., Bizot H., Moreau C., Rolland-Sabaté A. & Cathala B. “Effect of xyloglucan molar mass on its assembly onto the cellulose surface and its enzymatic susceptibility.” *Carbohydrate polymers*, 157, 1105–1112 (2017).

-
- [21] Zhao Z., Crespi V. H., Kubicki J. D., Cosgrove D. J. & Zhong L. “Molecular dynamics simulation study of xyloglucan adsorption on cellulose surfaces : effects of surface hydrophobicity and side-chain variation.” *Cellulose*, 21 , 1025–1039 (2014).
- [22] Stenius P. & Pakarinen H. “Papermaking science and technology.” *Book*, 3, 170 (2000).
- [23] Pandey K., Upreti N. & Srinivasan V. “A fluorescence spectroscopic study on wood.” *Wood science and technology*, 32 , 309–315 (1998).
- [24] Agarwal U. P., Reiner R. R. & Ralph S. A. “Estimation of cellulose crystallinity of lignocelluloses using near-IR FT-Raman spectroscopy and comparison of the Raman and Segal-WAXS methods.” *Journal of agricultural and food chemistry*, 61 , 103–113 (2012).
- [25] Zięba-Palus J. & Michalska A. “Photobleaching as a useful technique in reducing of fluorescence in Raman spectra of blue automobile paint samples.” *Vibrational Spectroscopy*, 74, 6–12 (2014).
- [26] Thakur V., Thakur M., Raghavan P. & Kessler M. “Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications : a review. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2014 ; 2 (5) : 1072-1092.” *ACS Sustainable Chem. Eng.*, (2014).
- [27] Ozdemir T., Hizirolu S. & Malkocoglu A. “Influence of relative humidity on surface quality and adhesion strength of coated medium density fiberboard (MDF) panels.” *Materials & Design*, 30 , 2543–2546 (2009).
- [28] Ross R. J. et al. “Wood handbook : Wood as an engineering material.” *USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, General Technical Report FPL-GTR-190, 2010 : 509 p. 1 v.*, 190 (2010).

Chapitre V

Protocoles expérimentaux

1	Adsorption de polymères (Chapitre II)	269
1.1	Quantification de l'adsorption par immersion	269
1.2	Quantification de l'adsorption par pulvérisation	269
2	Greffage et réactivité des glycidyles (Chapitre III)	271
2.1	Étude de la stabilité des glycidyles en solution	271
2.2	Fonctionnalisation du XG et de la CMC	271
2.2.1	Fonctionnalisation du XG ou de la CMC par le GAE ou le GPE . .	271
2.2.2	Fonctionnalisation du XG ou de la CMC par le GMA	272
2.2.3	Chimie “click” sur les polymères modifiés alcyne	272
2.3	Préparation d'hydrogels par copolymérisation radicalaire	273
3	Réticulation sur panneaux de bois et test de décollement (chapitre IV)	275
3.1	Réticulation sur panneaux de bois	275
3.2	Test de décollement : Pull off	275
4	Techniques de caractérisation	277
4.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	277
4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	277
4.3	Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	277
4.4	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	278
4.5	Spectroscopie UV/Visible	278
4.6	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	279
4.7	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	279
4.8	Microscopie confocale Raman	280
4.9	Microbalance à cristal de quartz avec dissipation (QCM-D)	280
4.10	Analyse mécanique dynamique (DMA)	282

1. Adsorption de polymères (Chapitre II)

1.1 Quantification de l'adsorption par immersion

Lors de l'adsorption par immersion, le substrat (papier Whatman, $m = 0.9$ g) est immergé dans une solution ($V = 200$ mL) de polysaccharide (0,1 g/L, 60°C, pH 6) sous agitation faible. Après un temps t défini, 2 à 3 aliquotes de 1 mL sont prélevés de la solution. Ces aliquotes sont mises à réagir avec 3 mL d' H_2SO_4 à 95 % durant 15 min sous agitation magnétique.

L'absorbance des solutions obtenues est ensuite mesurée par spectrométrie UV/Vis. Leur concentration est déduite des courbes de calibration préalablement effectuées.

Chaque expérience est réalisée en double et une mesure à $t = 0$ est systématiquement effectuée afin de vérifier la bonne corrélation avec la courbe de calibration associée.

1.2 Quantification de l'adsorption par pulvérisation

Lors de l'adsorption par pulvérisation, une solution aqueuse de polymère (5 g/L) de polymère est pulvérisée (distance 20 cm) sur un substrat (m déposée ≈ 0.45 g) à l'aide d'un micro diffuseur muni d'une cartouche à gaz (Ecospray de la marque Bluestar® Forensic). Le substrat est ensuite séché à l'étuve durant 30 min à 100 °C. La quantité de polymère déposée est calculée par rapport à la différence de masse entre le substrat sec avant et après pulvérisation. Par la suite, le substrat est lavé dans une solution d'eau distillée ($V = 200$ mL) sous agitation.

Après généralement 30 min, 2 à 3 aliquotes de 1 mL sont prélevés de la solution. Ces aliquotes sont mises à réagir avec 3 mL d' H_2SO_4 à 95 % durant 15 min sous agitation magnétique. L'absorbance des solutions obtenues est ensuite mesurée par spectrométrie UV/Vis. Leur concentration est déduite des courbes de calibration préalablement effectuées. Chaque expérience est réalisée en double et une mesure de la quantité de polymère contenue dans la solution à pulvériser est systématiquement effectuée afin de vérifier la bonne corrélation avec la courbe de calibration associée.

Dans tous les cas, une mesure de l'adsorption du substrat seul sans polymère est réalisée afin d'établir l'origine (0 %) de l'adsorption.

2. Greffage et réactivité des glycidyles (Chapitre III)

2.1 Étude de la stabilité des glycidyles en solution

La stabilité des glycidyles (GAE, GPE et GMA) en solution a été suivie par spectroscopie ^1H -RMN. Les glycidyles ($C = 20\text{-}30$ g/L) ont été dissous dans une solution $\text{D}_2\text{O}/\text{IPA}$ (80/20 w/w) d'un volume de 1 mL. Le début de la cinétique est marqué lors de l'ajout de NaOH (préalablement dissous dans du $\text{D}_2\text{O}/\text{IPA}$) pour atteindre une concentration de 0.05 mol/L. La solution est homogénéisée sous agitation magnétique durant quelques secondes, puis transférée dans un tube RMN (5 mm). La cinétique est ensuite suivie par ^1H -RMN à 60 °C et des analyses sont effectuées à des temps définis avec 64 scans pour chaque analyse.

Les intégrales des protons des cycles époxydes sont comparées avec celles des fonctions allyle, alcyne ou méthacrylate pour le GAE, le GPE ou le GMA respectivement qui sont considérés comme fixes au cours du temps. Le rapport de ces intégrales permet d'étudier les cinétiques d'hydrolyse de ces glycidyles au cours du temps.

Dans le cas du GMA, sa stabilité est également étudiée dans des conditions plus douces : solution aqueuse pure (100 % D_2O) à 50 °C en présence de triéthylamine ($C = 0,05$ mol/L).

2.2 Fonctionnalisation du XG et de la CMC

2.2.1 Fonctionnalisation du XG ou de la CMC par le GAE ou le GPE

La fonctionnalisation du XG ou de la CMC par le GAE se base sur la réaction des groupements hydroxyle du XG ou de la CMC sur les cycles époxydes du GAE en milieu basique. Le XG ou la CMC (200 mg) est solubilisé dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$ (80/20 w/w, $V = 20$ mL) à température ambiante durant une nuit sous agitation magnétique. Après dissolution totale du polymère, des granulés de NaOH sont ajoutés (0,33 eq/OH). La solution est alors agitée pendant 30 min ou jusqu'à dissolution totale des granulés de NaOH. Finalement, le GAE (1 eq/OH) est ajouté à la solution et le flacon est scellé. La réaction se poursuit durant 7 h à 60 °C sous agitation magnétique.

Après réaction, la solution est transférée petit à petit dans une solution d'IPA ou d'acétone froide ($V \approx 200$ mL), afin de précipiter le polymère. La solution est ensuite agitée quelques minutes afin de compléter la précipitation. Le GAE n'ayant pas réagi (et son produit issu de l'hydrolyse) reste soluble dans ces solvants. Le précipité est alors filtré à l'aide d'un Büchner de porosité 4. Le précipité est lavé plusieurs fois avec une solution de 20-30 mL d'IPA ou d'acétone. Le précipité est dissout dans une solution purement aqueuse puis re-précipité dans les mêmes conditions afin d'éliminer toutes traces du GAE.

Le précipité est dissout une dernière fois dans de l'eau distillée puis congelé (-18 °C) en vue de sa lyophilisation.

Le même protocole est employé pour la fonctionnalisation avec le GPE. De plus, dans le cas d'une fonctionnalisation alkyne-alcyne, les deux glycidyles sont introduits en même temps dans la solution.

2.2.2 Fonctionnalisation du XG ou de la CMC par le GMA

Le protocole de fonctionnalisation avec le GMA est similaire à celui du GAE. Le XG ou la CMC (200 mg) est solubilisé dans une solution purement aqueuse ($V = 18$ mL) à température ambiante durant une nuit sous agitation magnétique. Après dissolution totale du polymère, une solution de TEA est ajoutée afin d'obtenir une concentration totale de 0,05 mol/L ($V_{tot} = 20$ mL). La solution est alors agitée pendant quelques minutes afin d'homogénéiser la solution. Finalement, le GMA (1 eq/OH) est ajouté à la solution et le flacon est scellé. La réaction se poursuit durant 72 h à 50 °C sous agitation magnétique.

Le protocole de purification est équivalent à celui du GAE.

2.2.3 Chimie “click” sur les polymères modifiés alcyne

Afin de calculer le DS des polymères modifiés alcyne, ils ont été modifiés par chimie “click”. Pour ce faire, le polymère ($m \approx 100$ mg) a été dissout dans 20 mL d'eau distillée pendant une nuit. On ajoute ensuite du L-ascorbate de sodium et un azoture (11-Azido-3,6,9-trioxaundecan-1-amine, $M = 218$ g/mol) est ajouté à la solution. La solution est alors homogénéisée pendant 10 min sous agitation magnétique, puis du $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est introduit en solution. Les quantités de chaque réactif sont données par les rapports molaires suivants : alcyne/azoture/ Cu^{2+} /ascorbate = 1/1/0,05/1. Le nombre de fonctions alcyne présentes sur la chaîne du polymère est calculé par rapport au DS maximal théorique ($\text{DS} = 3$). La solution est laissée sous agitation magnétique à température ambiante pendant 72 h.

Après réaction, la solution est dialysée dans l'eau avec une membrane en cellulose régénérée (seuil de coupure : 10 kDa) pendant 3 jours afin d'éliminer le catalyseur, l'as-

corbate et l'azoture n'ayant pas réagi. La solution dialysée est finalement lyophilisée et le DS_{alcyne} est calculé par rapport au proton du triazole formé.

2.3 Préparation d'hydrogels par copolymérisation radicalaire

Les polymères modifiés ($m = 100$ mg) sont dissous dans 2,5 mL d'eau distillée sous agitation magnétique durant une nuit à 70 °C. On ajoute ensuite une solution de 0,5 mL contenant 50 mg d'acrylamide et 50 mg d'acrylate de sodium. La solution est ensuite dégazée par bullage d'argon durant 30 min. 2 wt% de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) est finalement ajouté à la solution afin de déclencher la réaction de réticulation. La solution est maintenue à 70 °C jusqu'à gélification (généralement au bout de 15 min).

L'hydrogel obtenu est immergé dans 200 mL d'eau distillée pendant 24 h et l'eau est renouvelé afin de retirer tous les produits n'ayant pas réagi. L'hydrogel lavé est finalement séché, afin de déterminer la masse du réseau sec.

3. Réticulation sur panneaux de bois et test de décollement (chapitre IV)

3.1 Réticulation sur panneaux de bois

Une solution aqueuse de CMC ou de XG modifié (5 g/L) est pulvérisée sur un panneau de bois (MDF, 5*5 cm²) à l'aide d'un micro diffuseur muni d'une cartouche à gaz (Ecospray de la marque Bluestar® Forensic) à une distance de 20 cm ($m_{déposée} \approx 1$ g). La surface est ensuite séchée rapidement à l'aide d'un décapeur thermique (100 °C) afin de limiter la pénétration de la solution au sein du panneau.

Une solution de finition (revêtement polyuréthane acrylate) contenant 68 wt% de Desmolux® U500 ou U680H, 30 wt% d'acétate d'éthyle et 2 wt% d'Irgacure® 184 est préparée pour être pulvérisée sur le panneau de bois revêtu de la précouche de XG ou CMC modifié. Cette solution est pulvérisée à une distance de 20 cm avec un dépôt d'environ 2 g de solution.

Le panneau de bois est ensuite passé sous banc UV (UV F300S de Fusion System muni) muni d'un bulbe H (lampe à vapeur de mercure, $P_{max} = 1800$ W) à une vitesse de 25 mm/s afin de réaliser la réaction de réticulation.

3.2 Test de décollement : Pull off

Les tests de décollement ont été réalisés sur les panneaux de bois munis d'un revêtement. Un plot (diamètre = 2 cm) collé sur le panneau à l'aide d'une colle époxyde est laissé à sécher durant une nuit. Le test Pull off est ensuite réalisé à l'aide d'une machine de traction munie d'un capteur 10 kN par arrachement du plot à une vitesse de 10 mm/min. Ce système permet de déterminer la valeur de la contrainte à la rupture. Chaque test est répété sur 5 échantillons.

4. Techniques de caractérisation

4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer la variation de masse (jusqu'à 10^{-4} g) d'un échantillon solide ou liquide en fonction de la température (ou du temps). Celle permet de déterminer le pourcentage d'humidité présente au sein de l'échantillon, ainsi que sa température de dégradation.

L'échantillon (de l'ordre de quelques milligrammes) est déposé dans une nacelle de platine dans un four. La nacelle est, elle-même, suspendue à une balance ultra-précise. Il est possible de mesurer la variation de masse sous air (atmosphère oxydante) ou sous atmosphère inerte (N_2).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une machine TA instrument TGA Q500 sous atmosphère inerte (N_2 avec un débit de 90 mL/min pour l'échantillon et 10 mL/min pour la balance). La masse des échantillons est de 5-10 mg. La température maximale est de 500 °C pour une rampe de température de 10 °C/min.

4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant d'observer des échantillons avec un très fort grossissement et une très haute résolution. Un flux d'électrons est envoyé sur l'échantillon à analyser. Ce dernier va produire des électrons secondaires qui vont être amplifiés puis interprétés afin de reconstruire l'image de l'échantillon en fonction de sa topographie.

Les substrats (fibres de bois et papier Whatman) ont été recouverts d'une fine pellicule d'or. Les analyses des substrats ont été réalisées sur le microscope ESEM-FEG FEI XL30 du Consortium Lyon Saint-Étienne de Microscopie (CLYM) avec des grossissements en x50 à x2000 à 5-20 kV.

4.3 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique permet de déterminer la masse molaire d'un polymère. Le polymère est injecté en solution dans une colonne poreuse et le temps qu'il

met à la parcourir est proportionnel à son rayon hydrodynamique. Plus sa masse est faible, plus son temps de rétention (temps passé dans la colonne) sera élevé.

Les polymères sont préparés à une concentration de 0,1 g/L dans une solution aqueuse de NaNO_3 à 0,1 mol/L avec 0,05 mol/L de NaN_3 (pH 8). L'analyse est réalisée sur une SEC aqueuse muni de colonne PL aquagel OH. Le solvant est filtré à 0,1 μm et la solution de polymère à 0,45 μm . Le dn/dc est 0,146 mL/g.

4.4 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique d'analyse permettant des mesurer la taille de particule en solution (capsule, agrégat, chaîne de polymère). Un rayonnement laser est envoyé sur une solution contenant des particules, qui vont diffuser cette lumière. La mesure du rayonnement diffusé au cours du temps permet de remonter à la taille de particules en solution.

Des solutions des polymères ont été préparées à des concentrations de 1, 5 et 10 g/L et la taille des chaînes en solution a été mesurée à l'aide d'un Zetasizer Nano S de Malvern Panalytical.

4.5 Spectroscopie UV/Visible

La spectroscopie UltraViolet/Visible est une technique d'analyse mesurant l'absorbance d'un échantillon qu'il soit sous forme solide, liquide ou gazeuse. Un rayon laser est envoyé sur l'échantillon et un réseau de miroir permet de détecter quantitativement l'intensité de la lumière transmise (gaz ou liquide) ou réfléchi (solide) et donc de calculer son absorbance (ou transmittance). Il est possible de mesurer l'absorbance à une longueur d'onde donnée ou sur une plage de longueur d'onde. La loi de Beer-Lambert (1) permet ensuite de calculer la concentration d'un échantillon liquide ou gazeux :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \times l \times C \quad (1)$$

Avec A_λ l'absorbance à une longueur d'onde λ donnée; ϵ_λ le coefficient d'extinction molaire de l'échantillon analysée; C sa concentration et l la longueur de la cuve d'analyse.

Le spectromètre UV/Vis est un PerkinElmer Lambda 650s et l'absorbance des échantillons a été mesurée à température ambiante dans des cuves en quartz sur une plage de longueur d'onde allant de 250 à 350 nm.

4.6 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) utilise les propriétés de spin de certains noyaux atomiques (ex : ^1H , ^{13}C , ^{31}P , etc) soumis à un champ magnétique. Chaque atome possède une fréquence de résonance propre sur lequel le spectromètre peut être réglé et ce dernier mesure la différence entre la fréquence de résonance de l'atome seul (référence) et de l'atome dans une molécule ou un polymère. Cette différence est proportionnelle au déplacement chimique δ (en ppm) de chaque atome. La variation de la fréquence de résonance varie en fonction de l'environnement de l'atome analysé.

Dans cette étude, le spectromètre est un Bruker Avance III avec une fréquence de 400 MHz. Les RMN ont été effectuées en solution dans du D_2O ou du $\text{d}_6\text{-DMSO}$. Le déplacement chimique a été réglé par rapport au tétraméthylsilane (TMS) quand le solvant est le $\text{d}_6\text{-DMSO}$; et par rapport au triméthylsilylpropanoate de sodium deutéré (TSP- d_4) quand le solvant est le D_2O .

Pour les analyses ^1H -RMN, la concentration des échantillons est de 5 à 10 g/L (tube de 5 mm), le temps de relaxation est fixé à 1 s pour des analyses de 64 scans pour les petites molécules et 1024 scans pour les polymères avec des températures allant de 298 à 348 K.

Pour les analyses ^{13}C -RMN et les analyses 2D (COSY, HMBC, HSQC), la concentration des échantillons est de 25 g/L (tube de 10 mm), le temps de relaxation est fixé à 10 s pour des analyses sur des polymères de 4096 à 8092 scans dans le cas de la ^{13}C et 32-48 scans pour les 2D avec une température de 348 K.

4.7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur la mesure de l'absorption par un échantillon (solide, liquide ou gazeux) d'un rayonnement polychromatique. Les résultats obtenus sont ensuite traités mathématiquement par transformée de Fourier afin d'obtenir le spectre de l'échantillon.

Cette technique permet d'avoir des informations sur les liaisons chimiques présentes dans l'échantillon.

Le spectromètre employé est un Nicolet IS10 et Thermofisher. L'analyse est effectuée par réflexion sur un cristal de diamant avec 32 scans entre 500 et 4000 cm^{-1} pour une résolution de 4 cm^{-1} .

4.8 Microscopie confocale Raman

Tout comme la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman renseigne sur les liaisons chimiques d'un échantillon. Ces techniques sont par ailleurs complémentaires, car certaines liaisons chimiques sont plus sensibles en Raman qu'en infrarouge et vice-versa. Le Raman est basé sur l'effet éponyme : lorsqu'un photon incident interagit avec le nuage électronique d'une liaison chimique, la molécule peut lui donner ou lui retirer une partie de son énergie, le photon diffusé aura donc une énergie différente de son énergie initiale, c'est l'effet Raman ^a.

Le spectromètre Raman analyse donc la différence d'énergie entre les photons issus d'une lumière monochromatique (laser) et les photons diffusés après avoir interagi avec un échantillon.

L'appareil utilisé est un modèle Thermo Scientific DRX muni d'un laser 532 nm. Les échantillons ont été analysés entre 500 et 3500 cm^{-1} avec un laser d'une puissance de 10 mW, 32-64 scans et une ouverture du 50 μm . Le spectromètre est couplé avec un microscope confocal qui permet de réaliser des analyses surfaciques, mais également en profondeur. Les analyses surfaciques ont été réalisées avec un pas de 10 μm sur des surfaces allant jusqu'à 150 mm^2 et une puissance de laser de 10 mW. Le nombre de scans a été optimisé pour limiter le rapport signal/bruit et a pu être augmenté jusqu'à 120 scans. Les analyses en profondeur sont réalisées sur environ 100 μm , le reste des conditions étant similaires aux analyses surfaciques.

Dans le cas particulier de l'analyse de substrat ligno-cellulosique (fibres de bois), les échantillons ont été imbibés d'eau afin de limiter le phénomène de fluorescence qui masque l'effet Raman ^b.

4.9 Microbalance à cristal de quartz avec dissipation (QCM-D)

La microbalance à cristal de quartz avec mesure de la dissipation d'énergie (QCM-D) est une technique d'analyse permettant de mesurer la masse d'une molécule ou d'un polymère adsorbée sur un substrat et d'avoir des informations sur la viscoélasticité des adsorbats. La QCM-D est constituée d'un cristal de quartz sur lequel est déposée une fine couche d'or. Celle-ci est recouverte d'un substrat choisi. Le cristal de quartz est mis en

a. Explications plus détaillées dans l'annexe F.

b. Explications dans l'annexe L.

résonance ($f_0 = 5$ MHz). Lors de l'adsorption d'un échantillon à la surface du substrat, la QCM-D enregistre un décalage de la fréquence (Δf) de résonance du cristal.

Dans cette étude, l'appareil de QCM-D E4 (Q-Sense, Suède) équipé de 4 cellules (ou modules) de mesures est utilisé pour les expériences d'adsorption. Le substrat de quartz est revêtu d'une électrode en or sur chaque face (Q-Sense, Suède) et possède avec une fréquence de résonance fondamentale (f_0) de 5 MHz. La température de la chambre QCM-D est contrôlée à 20°C. Une couche d'hydrochlorure de poly(allylamine) (PAH) recouverte de nanocristaux de cellulose (NCC) est déposée par "spin-coating". Les nanocristaux de cellulose (NCC) sont issus de l'hydrolyse acide de linters de coton. Les conditions d'hydrolyse sont les suivantes : 64 % H_2SO_4 , 35 min à 65 °C. Les solutions de polymères (XG et CMC) sont préparées à une concentration de 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (pH 7).

Les substrats de quartz d'or (Q-Sense) sont préalablement nettoyés au bain Piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$, 7 : 3), rincés abondamment et séchés sous flux d'azote avant d'être activés par un traitement Plasma pendant 20 min.

Les couches de PAH et NCC sont déposées par spin-coating selon les conditions suivantes :

- 2-3 gouttes de solution de PAH (1 g/L) sont déposées sur la surface du quartz, laissées à adsorber pendant 5 min avant de mettre le substrat en rotation (3000 rpm) pendant 60 s.
- 2-3 gouttes d'eau sont déposées sur la surface du quartz et le substrat est mis en rotation (3000 rpm) pendant 60 s.
- 2-3 gouttes de suspension de NCC (3 g/L) sont déposées sur la surface du quartz, laissées à adsorber pendant 5 min avant de mettre le substrat en rotation (3000 rpm) pendant 60 s.

Les surfaces de PAH-NCC sont exposées à un flux d'eau (100 $\mu\text{L}/\text{min}$) afin de les hydrater. Une fois l'hydratation stable, le flux est laissé une dizaine de minutes à 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, puis les solutions de polymères sont exposées à 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ pendant 40-45 min. Une étape de rinçage est réalisée afin de vérifier si l'adsorption du polymère est irréversible, mais aussi pour éliminer l'excès de polymère adsorbé de manière non spécifique à la surface ; cette étape de rinçage est réalisée sous un flux d'eau à 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ dans les cellules de mesure.

4.10 Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique est utilisée pour mesurer les propriétés viscoélastiques d'un échantillon. Elle permet notamment de déterminer le module de conservation E' de l'échantillon traduisant sa composante élastique, le module de perte E'' correspondant à sa composante visqueuse, ainsi que le facteur de perte $\tan \delta$ qui est le rapport $\frac{E''}{E'}$.

Dans cette étude, nous avons étudié les hydrogels ($m = 3$ g) à l'aide de l'appareil par compression en fréquence (1-15 Hz, $100 \mu m$) à température ambiante.

Bibliographie

- [1] Sauerbrey G. “Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung.” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 155 , 206–222 (1959).

Conclusion générale et perspectives

Ce projet, initié par le FCBA, s'inscrit dans le but de fournir au panneau de bois une protection durable et résiliente aux déformations causées par les variations d'humidité ou de température. L'objectif de ce travail de thèse était de développer une précouche capable d'interagir de manière non covalente (physisorption) avec un panneau de bois et de manière covalente (greffage) avec une couche de finition.

À cet effet, les polysaccharides ont été sélectionnés comme base de précouche pour leur excellente affinité pour les matériaux ligno-cellulosiques. Les polysaccharides n'étant pas à même de réagir avec des finitions industrielles à base acrylate, nous avons introduit des fonctions polymérisables. Ces fonctions sont présentes sur des dérivés de glycidyle qui peuvent être greffés sur des polysaccharides en phase aqueuse en une simple étape.

Les polysaccharides modifiés obtenus sont des polymères capables d'être physisorbés sur le bois et réactifs vis-à-vis de fonctions acrylate.

L'étude bibliographique s'est basée sur la compréhension du substrat de travail : le bois. Il est organisé en assemblage de cellules dont la composition chimique générale est : $\approx 50\%$ de cellulose, $\approx 25\%$ de d'hémicellulose et $\approx 25\%$ de lignines.

Les polysaccharides (ou dérivés) que nous avons retenus lors de cette étude sont tous décrits dans la littérature comme ayant une bonne affinité pour les substrats cellulosiques. Néanmoins, les conditions d'adsorption de ces polysaccharides et les substrats utilisés mènent à des fortes différences d'affinité entre polysaccharide. Il ressort de cette étude que généralement l'augmentation de la masse molaire d'un polysaccharide, de sa concentration ou l'augmentation de la température de dépôt mène à une plus haute efficacité d'adsorption.

Les principales interactions développées entre polysaccharide et substrat sont de type liaison hydrogène, mais la prépondérance des interactions hydrophobes sont également décrites dans le cas du xyloglucane. En outre, lors de l'utilisation de polymères chargés, les interactions électrostatiques qui étaient jusqu'alors négligeables deviennent majoritaires avec les substrats chargés. Enfin, il est difficile de conclure sur les interactions avec des substrats ligno-cellulosiques, car les études portant sur ce type de substrat sont limitées et dépendent largement du type de substrat utilisé.

Le chapitre II s'est donc concentré sur l'étude de l'affinité des polysaccharides retenus (xyloglucane, CMC, guar, dextrane et xylane) sur des substrats de plus en plus complexes : cellulose pure (papier Whatman), fibres de bois, puis panneaux de bois.

Une première méthode de dépôt par immersion de cellulose pure dans une solution aqueuse de polysaccharide a mis en évidence la forte affinité du xyloglucane pour ce substrat sans pour autant permettre de différencier l'affinité des autres polymères.

Une seconde méthode de dépôt a été employée : pulvérisation d'une solution de polysaccharide sur le substrat, suivi d'un séchage. Cette méthode présente l'intérêt d'être

proche du procédé de traitement industriel. Cela a permis d'améliorer l'efficacité d'adsorption des polymères testés. L'effet de divers paramètres (concentration et nature du polysaccharide, pH...) a été évalué permettant d'atteindre une haute efficacité d'adsorption. Il s'avère que l'augmentation de la concentration permet d'améliorer sensiblement l'adsorption, alors que le pH n'a que peu d'influence sur celle-ci avec la CMC. De plus, le xyloglucane et la CMC se sont particulièrement distingués pour leur efficacité d'adsorption sur cellulose comme sur fibre de bois et ont donc été retenus lors de la suite de cette étude.

Au cours du chapitre III, nous avons réalisé la fonctionnalisation de la CMC et du xyloglucane à l'aide de dérivés glycidyle : allyle glycidyle éther (GAE), propargyle glycidyle éther (GPE) et méthacrylate de glycidyle (GMA) par le biais de réactions époxy/alcool. La synthèse choisie s'inspire des études bibliographiques de modification de polysaccharide en phase aqueuse. Le greffage réalisé en milieu hydroalcoolique ou en phase aqueuse a montré de bons résultats avec le GAE et le GPE. Les taux de modification s'élèvent à 0,54 dans le cas du xyloglucane et 0,34 pour la CMC en jouant sur les paramètres réactionnels (température, concentration, quantité de réactifs). Des greffages mixtes (GAE et GPE) ont également été réalisés.

Le GMA n'a toutefois pas été greffé dans ces conditions, car sa fonction ester est hydrolysée en présence de NaOH. L'utilisation d'une base moins nucléophile comme le TEA ou même l'absence de base a mené à l'obtention d'une CMC modifiée méthacrylate comme cela a été confirmé par RMN 1D et 2D. Il n'a cependant pas été possible de modifier le xyloglucane dans les mêmes conditions.

La réactivité des différents polymères modifiés a été évaluée par la formation d'un hydrogel en présence d'un mélange acrylamide et acide acrylique. Dans la majorité des cas, les groupements introduits (allyle et méthacrylate) ont permis l'obtention d'un hydrogel, confirmant leur réactivité en solution. Néanmoins, les modifications alcyne (par le GPE) ne sont pas assez réactives dans les conditions d'essais pour former un hydrogel.

Le chapitre IV a été consacré à la vérification de l'efficacité de l'adsorption des polymères modifiés et à leur valorisation en tant que précouche. Les résultats d'adsorption ont montré que, quelle que soit la modification effectuée (allyle, alcyne ou méthacrylate), et, quel que soit le polymère testé (CMC ou xyloglucane), il n'y a pas d'effet négatif sur leur capacité à s'adsorber sur cellulose ou fibres de bois. Dans le cas du greffage de fonctions hydrophobes, il a même été constaté une augmentation de l'adsorption sur fibres de bois. De plus, l'étude complémentaire par microbalance à cristal de quartz avec mesure de la dissipation d'énergie (QCM-D) a confirmé l'impact de la nature du substrat sur l'adsorption. L'utilisation d'un substrat chargé négativement limite grandement l'adsorption de la CMC, alors qu'avec un substrat neutre et un écrantage de charge, l'adsorption de la

CMC devient similaire à celle du XG. Contrairement aux résultats obtenus sur papier Whatman, le XG modifié s'adsorbe plus faiblement que le XG natif par QCM-D, sans que cette adsorption devienne négligeable.

Les dépôts de polymères modifiés alcyne sur papier Whatman ont été caractérisés par microscopie confocale Raman, permettant de mettre en évidence les hétérogénéités liées à la topologie du substrat ou la présence d'agrégats. La caractérisation du dépôt sur fibres reste cependant limitée due à la fluorescence de ce substrat.

Enfin, l'utilisation des polymères modifiés comme précouche réticulés par UV avec une finition industrielle sur panneau de bois est encourageante pour la suite de cette étude, car l'adhésion est cohésive dans le bois, suggérant la bonne réticulation entre finition et précouche.

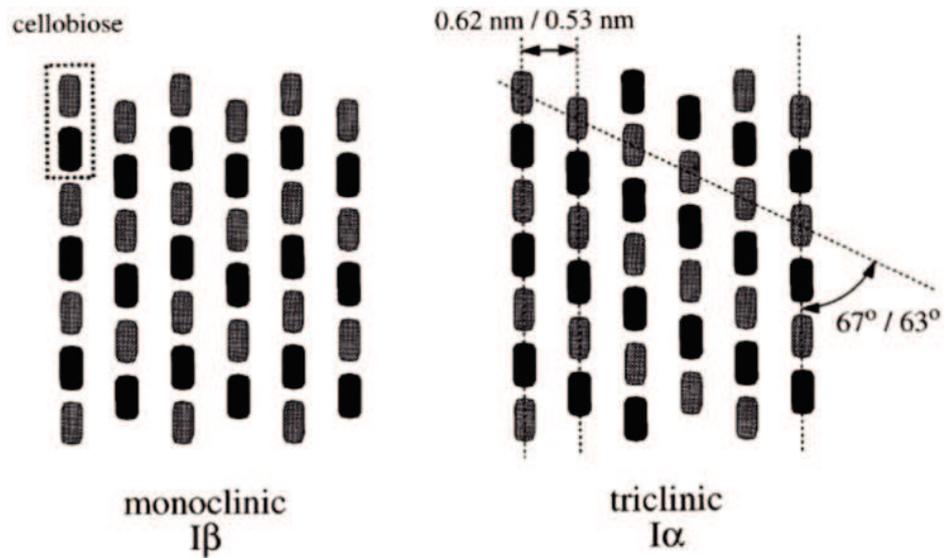
L'application de ces précouches devrait cependant être optimisée dans le but d'obtenir des revêtements répondant aux exigences industrielles. De plus, il faudrait mesurer la résistance de ces nouveaux revêtements lors du gonflement du panneau comparé à un revêtement classique.

Du point de vue de la caractérisation des surfaces, l'utilisation d'un laser de plus haute longueur d'onde (1064 nm) devrait permettre de s'affranchir des problèmes de fluorescence observés en Raman et de pouvoir caractériser en profondeur, ainsi qu'en surface les dépôts de polymères alcyne sur fibres de bois et panneaux de bois.

Il est envisageable d'utiliser les polymères modifiés alcyne comme précurseurs pour des réactions de chimie click. De plus, il serait possible d'enrichir l'étude de l'adsorption des polysaccharides en augmentant le nombre de polysaccharide ou en variant leur origine.

Annexes

A. Structure cristalline de la cellulose I α et I β d'après Baker et al.¹



B. Tableau récapitulatif des données sur les polysaccharides étudiés

Polysaccharide	Source	Masse molaire ($\cdot 10^3$ g/mol)		DS ^b	Pureté ^b	TD ^c 20% (°C)	Humidité ^c
		Fournisseur	Calculée ^a				
Caboxymethyl Cellulose (90)	Cellulose	90 (Sigma)	106	0,7	>99%	281	9,4%
Caboxymethyl Cellulose (250)	Cellulose	250 (Sigma)	312	0,7	>99%	289	8,9%
Arabinoxylane (10 cSt)	Blé	56,7 (Megazyme)	274		95%	274	6,7%
Arabinoxylane (31 cSt)	Blé	323 (Megazyme)	333		95%	291	5,1%
Xyloglucane (purifié)	Graine de tamarin	225 (Megazyme)	795		95%	310	7,0%
Xyloglucane (non purifié)	Graine de tamarin	-	600		30% ^d	285	9,5%
Guar	<i>Cyamopsis tetragonoloba</i>	900 (Danisco)	-		>99%	225	8,5%
Dextrane	Bactérie	100	-		>99%	-	-

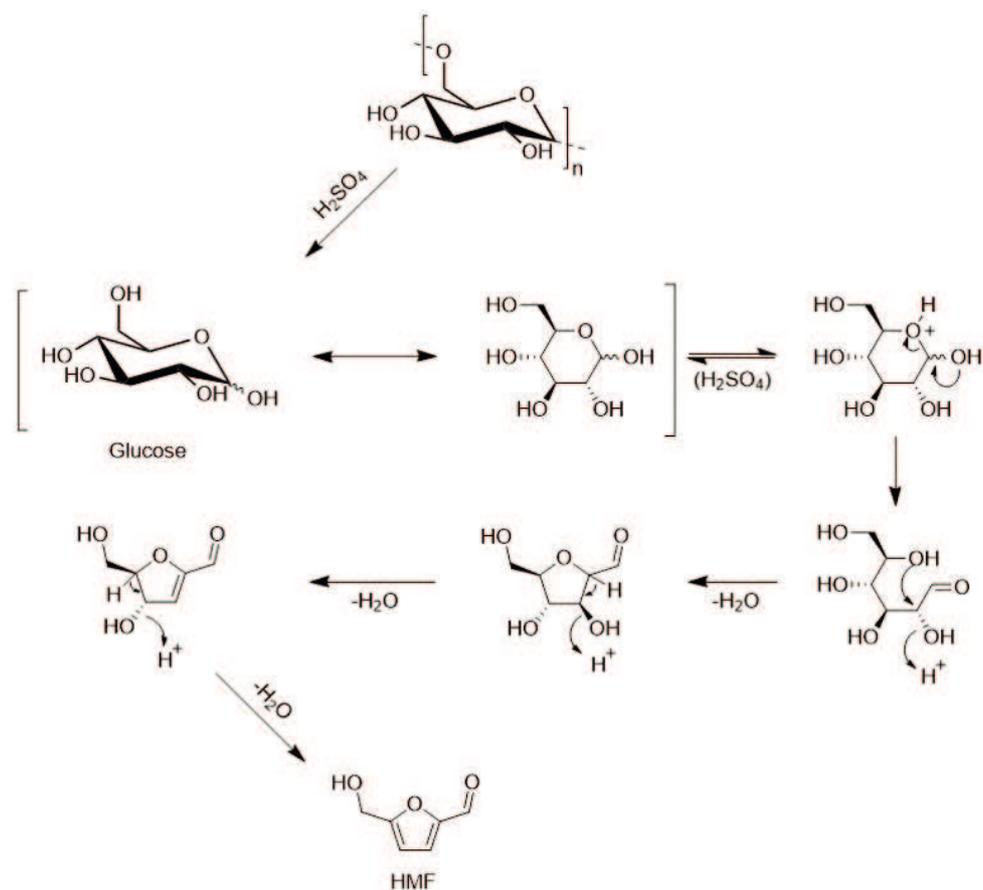
^a Données calculées par SEC aqueuse (tampon 100 mM NaNO₃ avec 5 mM NaN₃) triple détection

^b Données fournisseurs

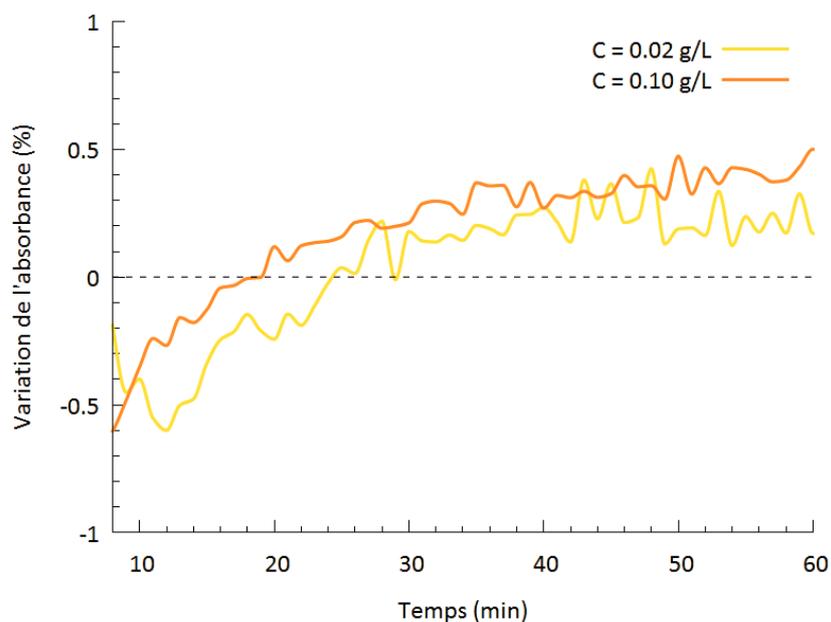
^c Température de dégradation (TD) à 20% et taux d'humidité mesurés par ATG

^d Obtenue par dosage

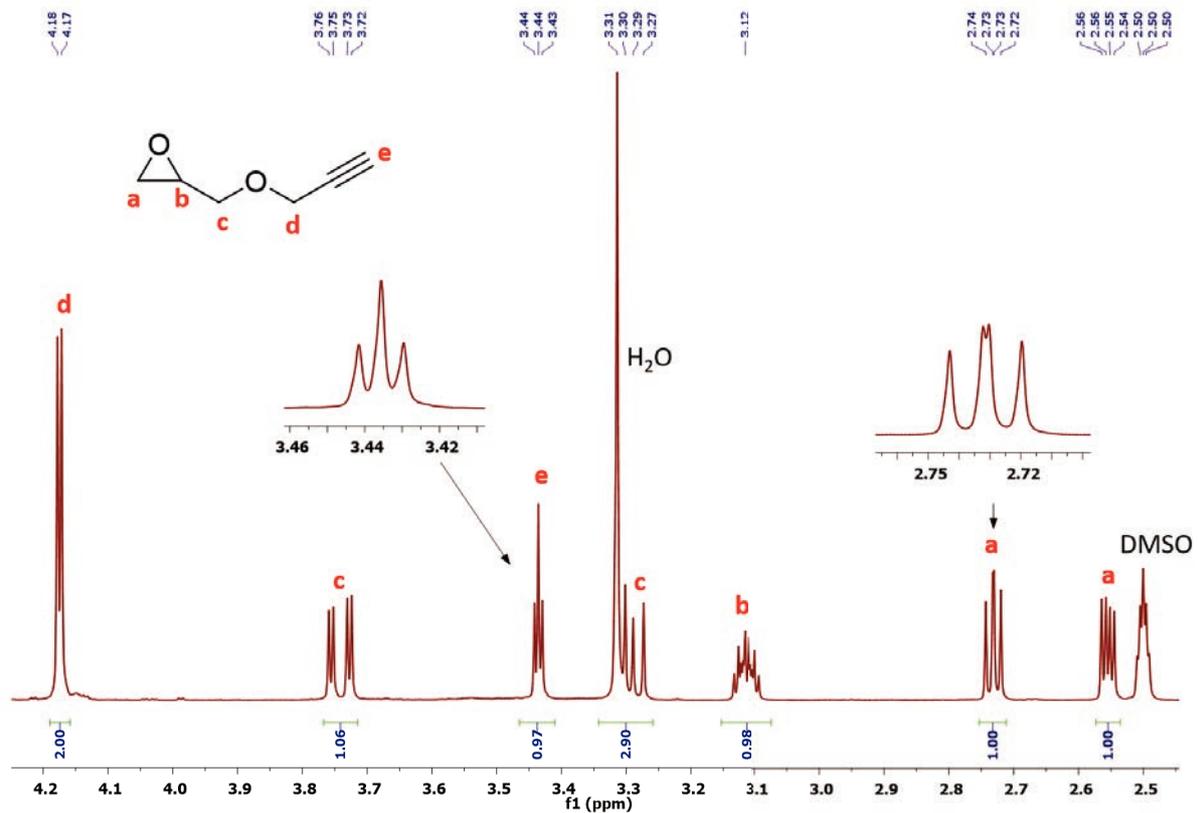
C. Mécanisme de déshydratation d'un polysaccharide en HMF



D. Stabilité du dérivé furfural issu de l'hydrolyse du xyloglucane



E. Spectre ^1H -RMN du GPE (DMSO, 25°C)



F. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse basée sur la diffusion Raman, découverte en 1928 par Sir Chandrashekhara Venkata Râman, qui lui vaudra le prix Nobel de physique en 1930. Le principe de la spectroscopie Raman est lié à la manière dont la lumière interagit avec les molécules analysées.

Un photon envoyé sur une molécule peut être absorbé, diffusé ou tout simplement ne pas interagir avec cette dernière. Si le photon est absorbé, cela signifie que l'énergie de ce photon correspond à la transition de la molécule de son état vibrationnel fondamental à un de ses états excités. C'est le principe de la spectroscopie infrarouge, où un faisceau de fréquences infrarouges est émis et la perte de ses fréquences (due à leur absorption) est mesurée afin d'obtenir un spectre.

Si le photon a interagi avec la molécule, il peut en résulter une distorsion de son nuage électronique, créant un état virtuel d'énergie. Cet état n'étant pas stable, il a une durée de vie extrêmement courte et aboutit à la *diffusion* de ce photon.

- Dans ce cas, et si seule la distorsion du nuage électronique est impliquée dans la diffusion, le photon diffusé a une énergie très proche de celle du photon incident. Cela correspond à un phénomène de diffusion élastique^c, aussi appelé diffusion de Rayleigh² (Figure F.5).
- Si le photon interagit aussi avec les liaisons moléculaires, soit le photon incident donne une partie de son énergie à la molécule, soit la molécule donne une partie de son énergie au photon. Il en résulte un photon diffusé avec une énergie différente de celle du photon incident. Cela correspond à une diffusion inélastique, appelée aussi diffusion Raman. De plus, si l'énergie du photon diffusé est plus grande que celle du photon incident alors la diffusion est nommée "anti-Stokes", si l'inverse se produit alors la diffusion est "Stokes"² (Figure F.5).

La diffusion de Rayleigh est assez intense et concerne environ 1 photon pour 10 000 photons incidents, alors que la diffusion Raman concerne 1 photon pour 10^6 - 10^8 photons incidents. La diffusion Raman est donc un phénomène très faible qui reste cependant détectable via les moyens possédés actuellement.

Étant basée sur la détection de la vibration des liaisons moléculaires, la spectroscopie Raman est proche de la spectroscopie infrarouge, même si la première est issue d'une diffusion de photons et la seconde de leur absorption. Certains modes vibrationnels ne sont détectables que par une seule de ces deux techniques, les rendant complémentaires.

c. Diffusion élastique : énergie cinétique totale conservé

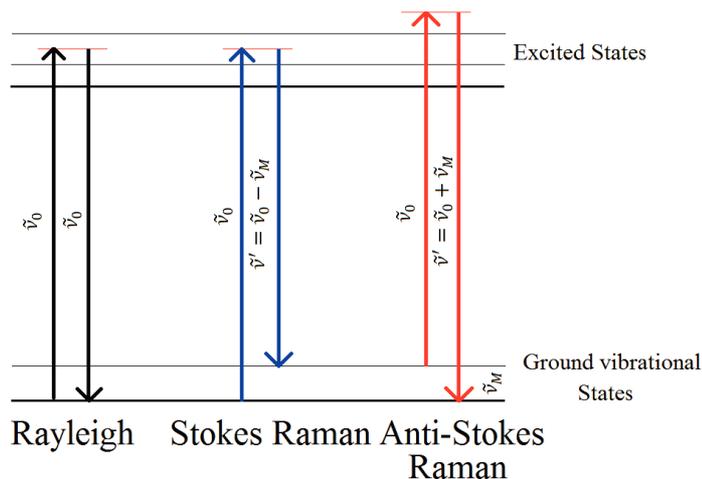


Figure F.5 – Représentation des modèles de transitions d'énergie de la diffusion de Rayleigh, Stokes et anti-Stokes²

La spectroscopie infrarouge détecte les vibrations causant un changement de dipôle, ce qui équivaut la plupart du temps à des vibrations asymétriques.

A contrario, la spectroscopie Raman est produite essentiellement par les vibrations qui changent la polarisabilité du nuage électronique d'une liaison chimique. De fait, les vibrations générant les plus grands changements de polarisabilité sont généralement symétriques (Figure F.6). Il faut toutefois souligner que certains modes vibrationnels ne sont détectables ni en Raman, ni en infrarouge³.

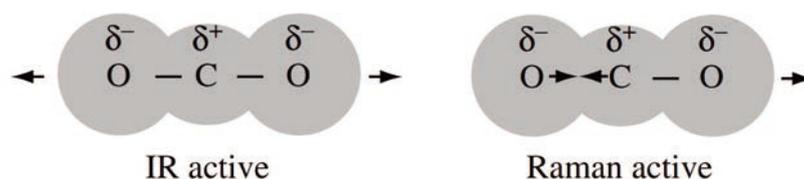
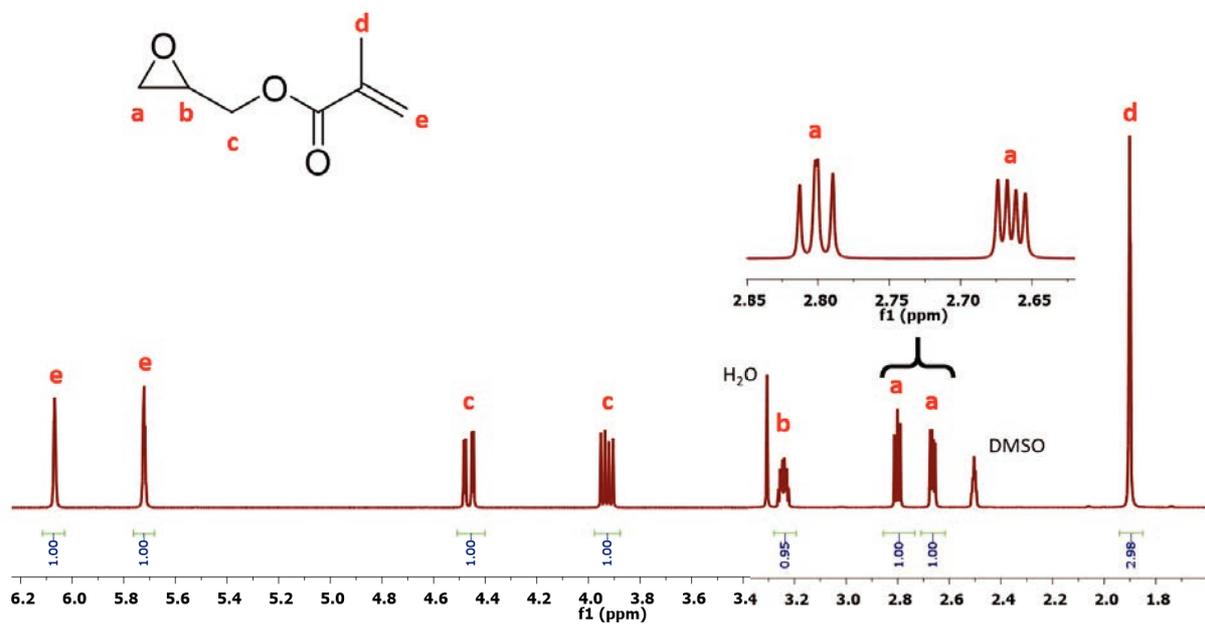


Figure F.6 – Modèle du nuage électronique du CO₂ montrant les vibrations actives en Raman et en IR, d'après Smith and Dent²

La spectroscopie Raman permet de caractériser de manière non-destructive la structure moléculaire d'échantillons liquides, solides ou même gazeux et ce, sans préparation particulière. Contrairement à l'IR, la présence d'eau n'est pas un problème. Les mesures sont réalisables avec une précision d'environ 1 μm en microscopie. De plus, il est possible de réaliser des cartographies chimiques de l'échantillon, ainsi que dans sa profondeur (via l'utilisation d'une spectromètre Raman confocal).

G. Spectre ^1H -RMN du GMA (DMSO, 25°C)



H. Cinétique d'hydrolyse du GMA en milieu DMSO + DMAP (1 g/L) à 25°C par ^1H -RMN

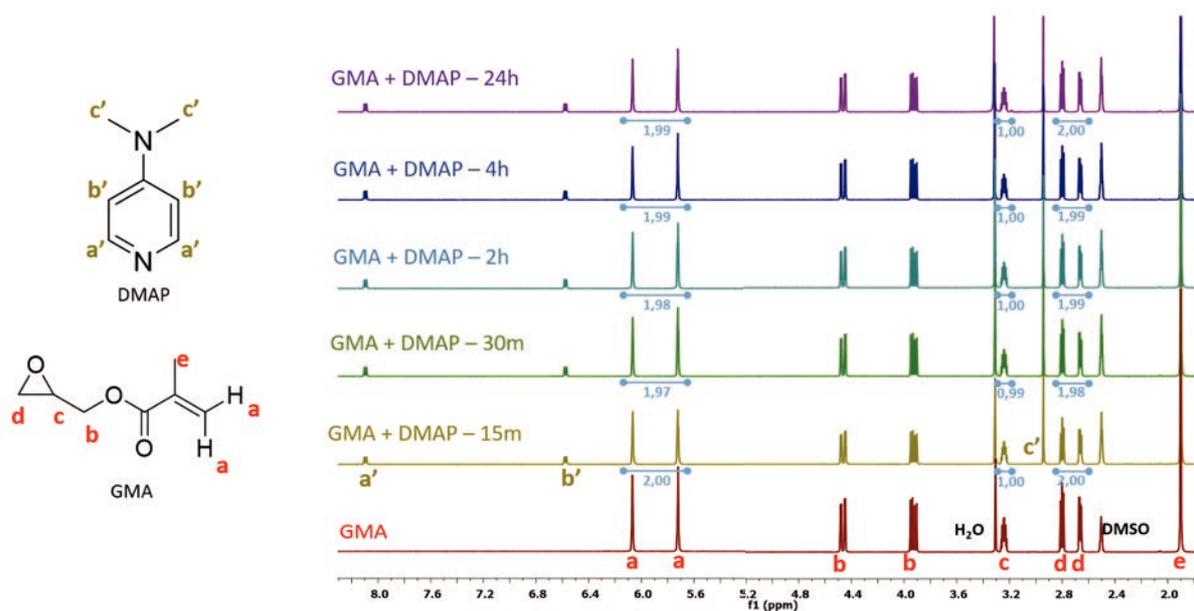


Figure H.8

I. Solubilité du GAE en milieu hydro-alcoolique à 25 °C

GAE (g)	[GAE] (g/L)	IPA (mL)	Eau (mL)	%Eau	Dissolution
0,5	100	5	0	0	oui
0,5	83	5	1	17	oui
0,5	71	5	2	29	oui
0,5	63	5	3	38	oui
0,5	50	5	5	50	oui
0,5	33	5	10	67	oui
0,5	25	5	15	75	oui
1	50	5	15	75	oui
1,5	75	5	15	75	oui
2	100	5	15	75	oui
3	150	5	15	75	non
0,25	12,5	0	20	100	oui
0,5	25	0	20	100	oui (après 30 min)
1	50	0	20	100	non

J. Analyse par DMA en compression de gels à base de CMC et XG allyle

Les hydrogels (≈ 200 mg) gonflés dans 3 mL d'eau distillée ont été soumis à une analyse en fréquence (1-15 Hz) pour un déplacement de 100 μm . Les résultats de la DMA sont regroupés dans le Tableau J.3.

Tableau J.3

Polymère	Gel	DS	E' (kPa)	E'' (kPa)	$\tan \delta$
CMC	6	0,24	$4,69 \pm 0,11$	$0,17 \pm 0,07$	0,04
	7	0,10	$6,09 \pm 0,21$	$0,19 \pm 0,06$	0,03
XG	8	0,25	$4,87 \pm 0,19$	$0,23 \pm 0,06$	0,05

Le $\tan \delta$ des différents hydrogels est largement inférieur à 1, ce qui confirme la formation des hydrogels. Les modules de conservation et de perte sont similaires pour la CMC et le XG (gel **6** et **8**). De plus, une diminution de DS dans le cas du XG (Gel **7** et **8**) ne modifie pas grandement le comportement mécanique des hydrogels. Il est donc assez complexe de donner des conclusions quant à l'effet du DS ou de la nature du polymère sur ses propriétés mécaniques.

De plus, la littérature décrit assez peu la caractérisation mécanique d'hydrogel super absorbants, car cette forte capacité d'absorption d'eau se fait au détriment de leur propriétés mécaniques. Toutefois, Reza and Nicoll⁴ ont caractérisé le module élastique de CMC méthacrylate (250 kDa, $DS_{\text{méthacrylate}} = 0,09$) avec un taux de gonflement d'environ 40 $g_{\text{eau}}/g_{\text{gel}}$. Ils obtiennent des modules élastiques de l'ordre de 4 kPa, ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats de notre étude.

K. Hydrogels à base de CMC ou XG fonctionnalisé alcyne ou allyle-alcyne

Fonctionnalisation alcyne

Dans le cas de la modification alcyne, il n'a pas été possible d'obtenir de gel quel que soit le polysaccharide (nature du polysaccharide ou DS). Cela semble dû à la faible réactivité des fonctions alcyne. La fonction alcyne n'est pas décrite dans la littérature pour la formation d'hydrogel par polymérisation radicalaire. Elle est en revanche beaucoup plus décrite dans la réticulation par chimie "click"⁵⁻⁷. Néanmoins, cette voie n'a pas été explorée, car notre objectif est de développer une sous-couche adaptée aux vernis utilisés dans l'industrie du bois dont les finitions polymérisables sont majoritairement de formulation à base d'acrylate.

Fonctionnalisation mixte allyle et alcyne

La synthèse d'hydrogel avec la CMC et le XG avec une double fonctionnalité alcyne et allyle a également été réalisée. Ces polymères peuvent réticuler par voie radicalaire et également servir de marqueur pour la spectroscopie Raman via leurs groupements alcyne. Toutefois, il n'a pas été possible de comparer ces hydrogels entre eux à DS équivalent car nous ne possédions pas un panel de DS assez varié pour ce type de modification. La CMC possède un DS de 0,16 en allyle et 0,17 en alcyne, le XG 0,22 et 0,20 respectivement.

Tableau K.4 – Hydrogels obtenus avec une fonctionnalisation allyle et alcyne

Exp		DS (allyle/alcyne)	T_{ex}	SR (g_{eau}/g_{gel})
11	CMC	0,16/0,17	52 %	740
12	XG	0,22/0,20	68 %	200

L'hydrogel à base de CMC (Tableau K.4) possède un taux de gonflement de 740 et son taux d'extractible est de 52 %. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues pour la fonctionnalisation allyle : le gel **11** se situe entre les gels **4** (DS 0,13) et **5** (DS 0,20) qui ont des taux de gonflement de 1000 et 230 g_{eau}/g_{gel} respectivement avec un taux d'extractible du même ordre de grandeur que le gel **4**. Dans le cas du XG, le taux de gonflement et d'extractibles du gel **12** sont de 200 et 68 % respectivement, ce qui est équivalent à ceux

du gel **8** modifiés allyles uniquement (DS 0,25), dont le taux de gonflement est de 220 et le taux d'extractibles 63 %.

Nous n'observons donc pas d'effet de la présence de la fonctionnalisation alcyne sur le gonflement des hydrogels. Cela confirme en outre l'intérêt de la fonctionnalisation alcyne comme marqueur Raman lors de l'adsorption de ces polymère modifiés. En effet, cette fonction n'étant pas altérée par la polymérisation, elle reste détectable par spectroscopie Raman. De plus, cela laisse la possibilité de post-modifier ces polymères (ou hydrogels) par chimie "click"⁸.

L. Analyses de composés ligno-cellulosiques

La spectroscopie Raman a été utilisée dès les années 1980 pour l'analyse de composés ligno-cellulosiques par Atalla et Agarwal^{9,10}. Depuis, l'utilisation de la spectroscopie Raman pour l'analyse de la lignine n'a cessé d'augmenter¹¹⁻¹⁵, le principal avantage étant qu'il n'est pas nécessaire de modifier ou d'isoler la lignine, le composé pouvant être analysé directement.

Fluorescence induite par laser

La principale limitation de l'observation des composés ligno-cellulosiques par spectroscopie Raman est la fluorescence induite par laser, qui rend l'analyse difficile, voire impossible, quand la longueur d'onde du laser se trouve dans le visible. Lorsqu'une molécule est soumise au rayonnement d'un laser, la molécule se retrouve dans un état excité. La fluorescence a lieu par l'émission d'un photon lors du retour de l'état excité à son état fondamental (photon de même énergie). La désexcitation peut également se dérouler en deux temps : d'une part, la perte d'une partie de l'énergie incidente par vibration de la molécule (chaleur) ; d'autre part, le retour de la molécule dans son état fondamental par émission d'un photon¹⁶ (Figure L.9). Le photon émit sera de plus faible énergie et donc de plus grande longueur d'onde, ce phénomène est appelé déplacement de Stokes (comme pour la diffusion Raman).

Bien que l'émission de ce photon soit pratiquement instantanée, il existe une certaine latence durant laquelle la molécule va passer de son état excité à son état fondamental. La fluorescence a lieu sur une échelle de temps de l'ordre de la nanoseconde, tandis que la diffusion Raman est plus rapide (de l'ordre de la centaine de picosecondes). Par conséquent, même si le signal fluorescent est bien plus fort que celui de la diffusion Raman, il est possible de séparer les deux phénomènes de manière temporelle¹⁷ (voir la section : Utilisation de l'effet Kerr).

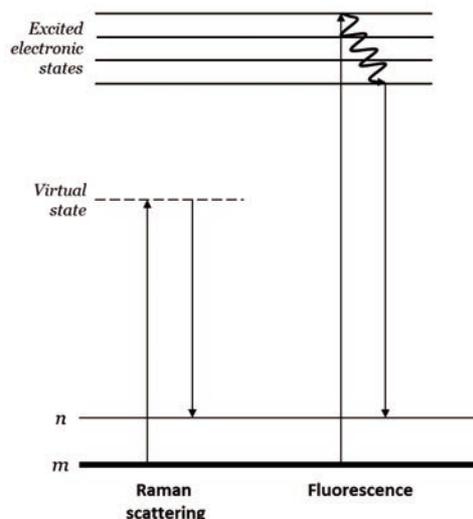


Figure L.9 – Représentation des modèles de transitions d'énergie de la diffusion Raman et de la fluorescence¹⁶

Lors de l'analyse de composés ligno-cellulosiques, la fluorescence masque totalement le signal de l'effet Raman. Celle-ci est due à la présence de composés aromatiques, que l'on retrouve dans les extractibles du bois (polyphénols) et dans la lignine, majoritairement constituée de 4 composés modèles :

- - **Erol** : dimère de groupements phényle.
- - **Bierol** : tétramère constitué de deux erol.
- - **4-O-methyl bierol** : bierol méthylé.
- - **Dibenzodioxocine**

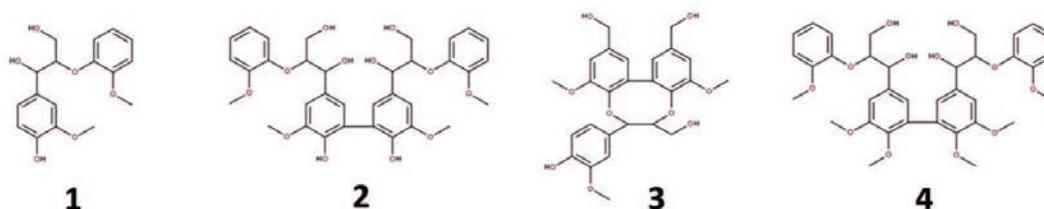


Figure L.10 – Erol (1), bierol (2), dibenzodioxocine (3) et 4-O-méthyle bierol (4) d'après Lähdetie et al.¹⁸

Imai et al.¹⁹ ont montré que les composés biphenyle peuvent être fluorescents.

D'après Lähdetie et al.¹⁸, les spectres Raman de ces composés (Figure L.11) montrent une très faible fluorescence de l'érol (1) car les groupements phényle ne sont pas conjugués, au contraire des composés 2 et 4 qui sont très fluorescents car possédant cette conjugaison. Le composé 3 n'est pas fluorescent malgré une conjugaison des groupements phényle, ce

qui pourrait s'expliquer par la structure rigide imposée par la présence du cycle à 8 atomes empêchant la rotation des groupements phényle.

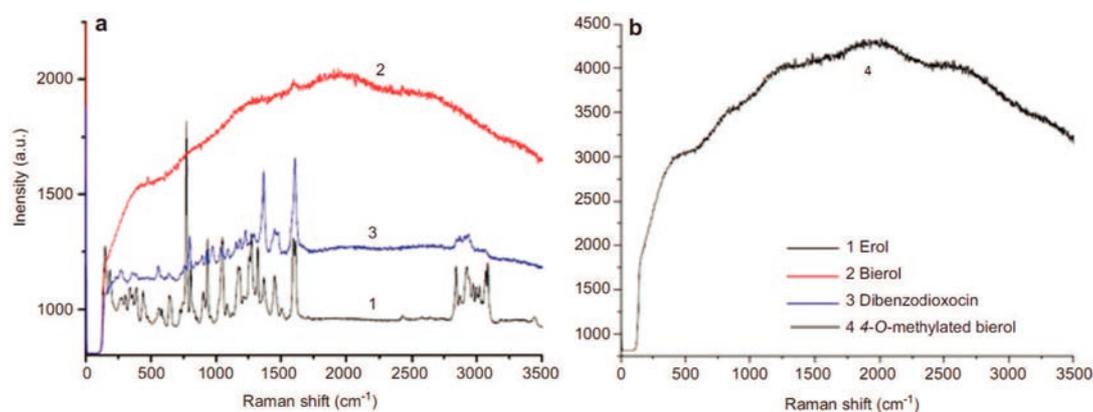


Figure L.11 – Spectres Raman (laser 532 nm) de composés modèles de la lignine¹⁸

Afin de limiter cette fluorescence, différentes méthodes peuvent être employées.

Utilisation d'un laser proche IR

L'utilisation d'un laser proche infrarouge (IR) permet d'atténuer la force du signal fluorescent. En effet, l'énergie émise par un laser proche IR est trop faible pour qu'il y ait un phénomène de fluorescence. C'est la technique la plus largement utilisée pour observer les composés lignocellulosiques^{13–15,20}.

L'équipe de Agarwal et al.²⁰ a déjà réalisé l'étude de composés ligno-cellulosiques (Figure L.12) à l'aide d'un laser proche IR (1064 nm et 1000 mW). Les spectres du bois de peuplier (Aspen) ainsi que de l'épicéa (Black spruce) possèdent tous deux un pic fort à 1600 cm^{-1} caractéristique de la lignine dont ils sont en partie constitués. Au contraire, les spectres du papier Whatman (cellulose pure) et de l'hémicellulose (xylane) ne présentent pas ce pic car ces matériaux sont dépourvus de lignine.

Utilisation de l'effet Kerr

Saariaho et al.²¹ ont montré qu'il était également possible d'utiliser un dispositif optique afin d'éliminer la fluorescence : le dispositif de Kerr, qui se base sur l'effet du même nom. Il correspond à la capacité d'un matériau à devenir biréfringent en réponse à l'application d'un champ électrique (ou magnétique) sur ce matériau.

Dans le cas de la spectroscopie Raman, le dispositif de Kerr optique se compose de deux polariseurs croisés ainsi que d'une cellule de Kerr dont la biréfringence est induite

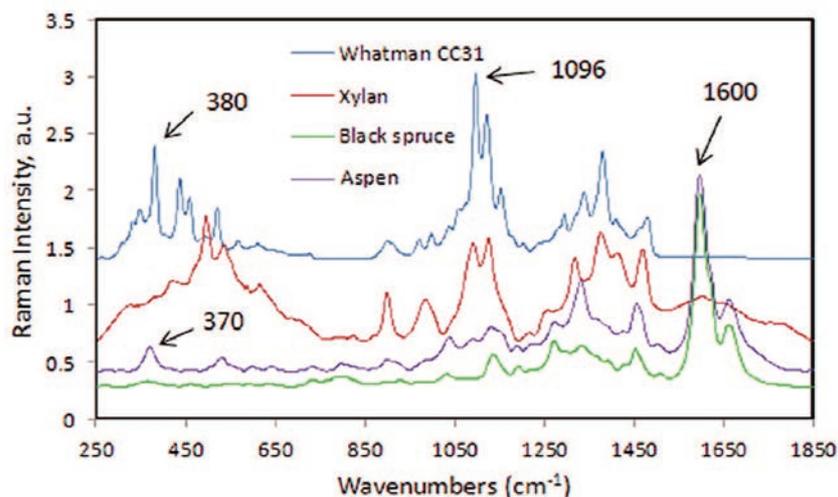


Figure L.12 – Spectre Raman (laser proche IR) de papier Whatman (cellulose), xylane, peuplier et épicéa Whatman.²⁰

par un laser pulsé qui va la rendre biréfringente seulement pendant la durée de pulsation du laser (Figure L.13).

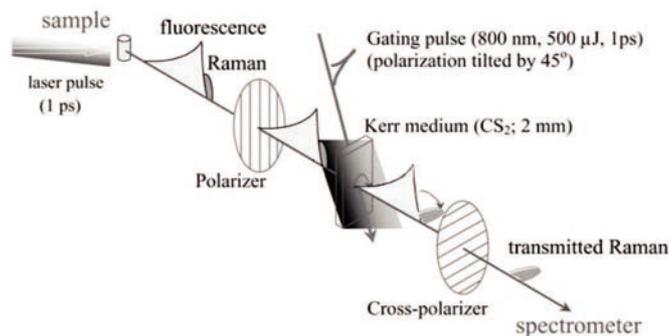


Figure L.13 – Dispositif de Kerr optique²¹

Le laser pulsé va tout d'abord exciter l'échantillon à analyser qui émet instantanément un signal Raman. Les signaux de la fluorescence, quant à eux, sont émis avec un certain retard et sur un temps plus long. La cellule de Kerr est ouverte (biréfringente) pendant la durée de pulsation du laser. La séparation des signaux est réalisée par la maîtrise du délai entre l'excitation de l'échantillon et l'ouverture de la cellule, ce qui va permettre de modifier l'orientation du champ électromagnétique du signal Raman sans toucher à celui de la fluorescence, qui ne pourra donc pas passer à travers le second polariseur.

La suppression de la fluorescence permet donc d'obtenir des spectres analysables même avec l'excitation d'un laser à haute énergie (ex : laser 400 nm, Figure L.14).

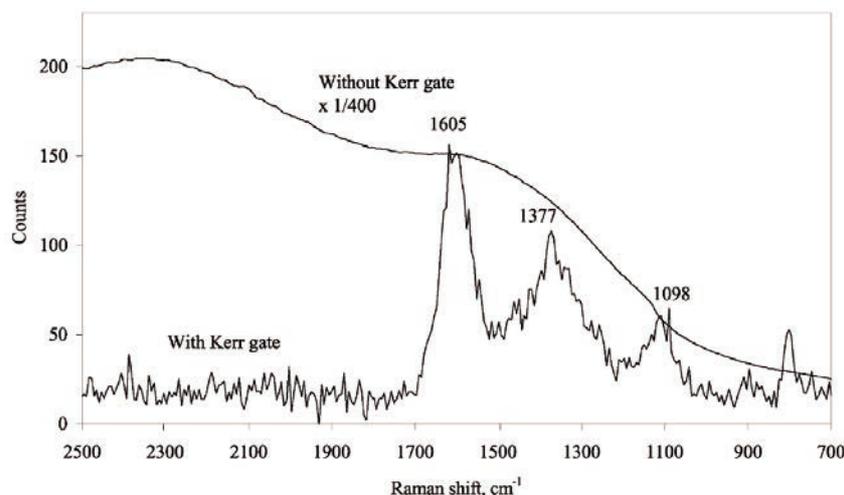


Figure L.14 – Spectres de pâte Kraft (pins) avec et sans dispositif de Kerr (laser 400 nm)²¹

Utilisation d'eau distillée

La présence d'eau dans l'échantillon n'affecte que faiblement le signal Raman, contrairement à l'IR. Halttunen et al.²² ont montré qu'avoir de l'eau au sein de l'échantillon permet de limiter en grande partie la présence de fluorescence au sein du signal de l'échantillon. En effet, la présence d'eau en contact direct des fluorophores induit un changement de polarités de son environnement conduisant à un déplacement du spectre d'absorption et de fluorescence de ces composés. La présence d'eau peut également diminuer l'énergie de l'état excité des électrons et faciliter leur changement de spin, le retour à leur état fondamental est plus lent et moins énergétique (phosphorescence)²³.

De plus, dans certains cas, les liaisons hydrogène créées entre l'eau et le fluorophore limitent également la fluorescence.

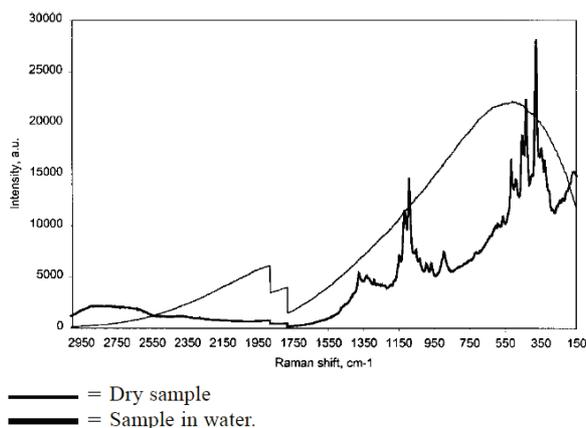


Figure L.15 – Spectres Raman (laser 785 nm) à partir de pâte (de pins) sèche ou mouillée²²

La Figure L.15 décrit un spectre collecté à l'aide d'un objectif à immersion dans l'huile et avec un échantillon mouillé couvert d'une lamelle de verre afin de limiter l'évaporation

de l'eau. De plus, l'eau permet de dissiper la chaleur générée par le laser et donc d'éviter la destruction de l'échantillon²⁴.

L'utilisation d'un laser 785 nm ne permet pas d'éviter le phénomène de fluorescence, qui recouvre tout le spectre Raman lors de l'analyse d'un échantillon sec. En revanche, l'analyse d'un échantillon mouillé donne un spectre bien défini. De plus, cette méthode permet l'utilisation de laser de bien plus faible longueur d'onde (donc de plus haute énergie). En effet, il est également possible d'utiliser un laser proche UV afin d'analyser les échantillons avec un rapport signal/bruit bien plus élevé (Figure L.16).

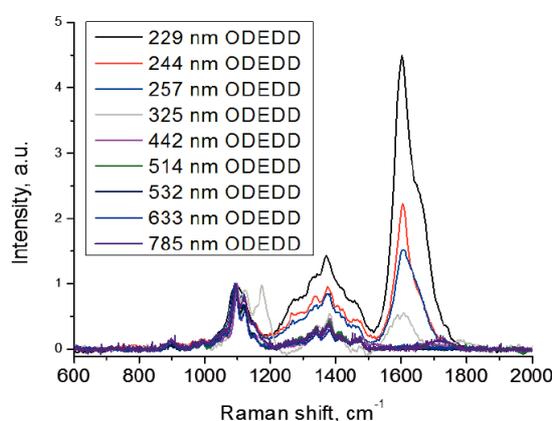


Figure L.16 – Spectres Raman d'épicéa blanchi (0.1 % de lignines) mesurés avec différents laser

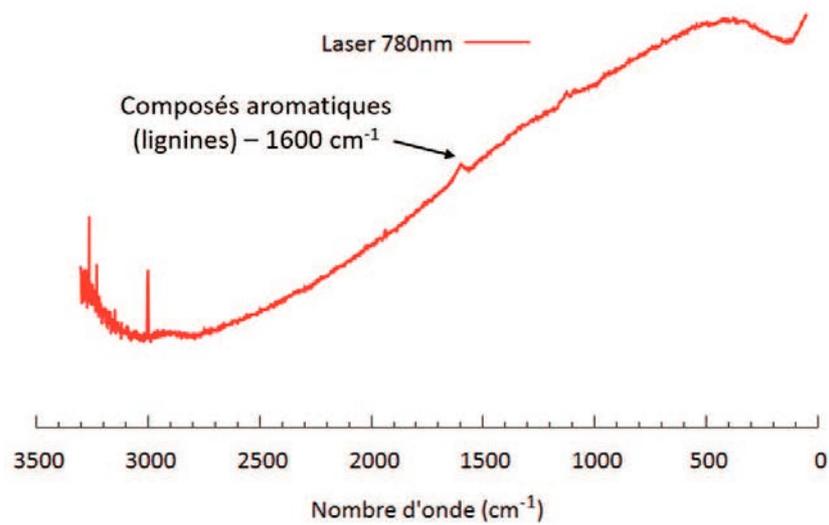
La Figure L.16 montre en outre que la longueur d'onde utilisée par le laser a une très grande importance sur la sensibilité envers les composés aromatiques de la lignine ($\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$). Il reste donc intéressant de travailler avec différentes longueurs d'onde afin d'obtenir toutes les informations nécessaires à l'identification des composés.

L'analyse de composés ligno-cellulosiques par la spectroscopie Raman possède l'avantage de ne pas nécessiter de traitements chimiques particuliers ni de devoir isoler les composés. Le phénomène de fluorescence induite par laser peut être limité voire annulé par différentes méthodes.

L'utilisation d'un laser proche IR est appropriée pour obtenir un spectre dépourvue de fluorescence. Cependant, cela nécessite l'utilisation d'un laser bien spécifique (longueur d'onde $\geq 800 \text{ nm}$) dont le rapport signal/bruit est plus faible. Le dispositif de Kerr permet de supprimer une grande partie de la fluorescence (dépendant malgré tout du type de fluorescence) et permet d'obtenir un spectre possédant un bon rapport signal/bruit tout en utilisant une longueur d'onde assez élevée pour obtenir les composantes de la lignine.

La méthode la plus simple d'utilisation est d'utiliser un échantillon préalablement mouillé ce qui limite la présence du phénomène de fluorescence dans le spectre Raman. Cette méthode est, en outre, utilisable avec n'importe quel laser et ne nécessite pas de matériel supplémentaire.

M. Spectre Raman de fibres de bois MDF avec un laser 780 nm



N. Tests de gonflement

Les panneaux de bois sont hydrophiles et ont tendance à gonfler en présence d'humidité. L'ajout d'une pré couche à base de dérivés de polysaccharide (xyloglucane ou cellulose) pourrait encore augmenter l'hydrophilie et l'hygroscopie. Plus un panneau est susceptible de gonfler, plus la contrainte que subit le revêtement est forte, ce qui peut conduire à des craquelures ou un décollement de ces revêtements. Nous avons donc cherché à mesurer dans quelle mesure les pré couches seules ont un impact sur le gonflement de ces panneaux de bois.

Cinq faces des panneaux de bois ont été fermées hermétiquement afin d'empêcher l'humidité de rentrer par les faces non traitées. La dernière face a été traitée avec les pré couches sans co-réaction avec une finition. Les taux de gonflement (différence entre épaisseur initiale et finale) sont donnés sur la Figure N.18 après 24h (norme EN317) et après 50h d'immersion. Ces tests ont été conduits par Mr Lecourt dans les laboratoires du FCBA.

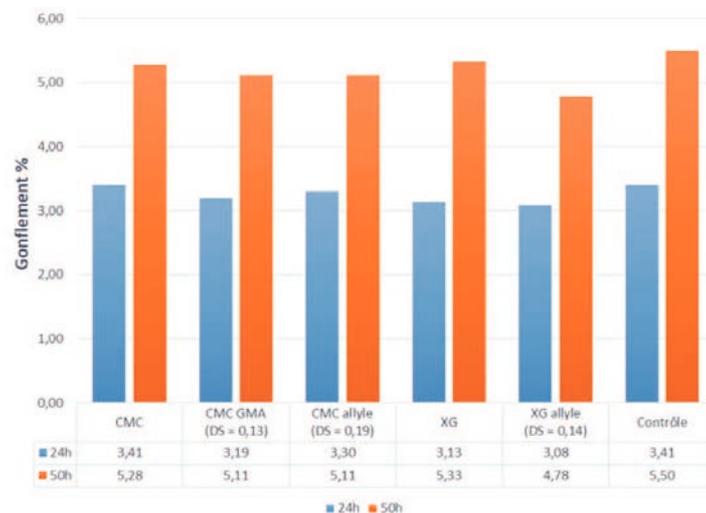


Figure N.18 – Gonflement des panneaux de bois traités avec les pré couches à base XG et CMC après 24h et 50h d'immersion

Après 24h, les différences entre le panneau de contrôle non traité et les panneaux traités sont faibles. Après 50h, nous pouvons observer une tendance à la baisse du gonflement des panneaux traités par rapport au contrôle suggérant une amélioration des propriétés de résistance au gonflement. Cette différence est plus marquée avec la pré couche de XG allyle. En effet, le panneau atteint 4,78 % de gonflement contre 5,50 % pour celui non traité. Cela semble montrer que la présence de polymères hydrophiles à la surface des panneaux de bois ne détériore pas sa résistance au gonflement dans l'eau.

Bibliographie

- [1] Baker A. A., Helbert W., Sugiyama J. & Miles M. J. “High-Resolution Atomic Force Microscopy of Native Valonia Cellulose I Microcrystals.” *Journal of Structural Biology*, 119, 129–138 (1997).
- [2] Smith E. & Dent G. *Modern Raman spectroscopy : a practical approach*. John Wiley & Sons (2005).
- [3] McCreery R. L. vol., of 225. John Wiley & Sons (2005).
- [4] Reza A. T. & Nicoll S. B. “Characterization of novel photocrosslinked carboxymethyl-cellulose hydrogels for encapsulation of nucleus pulposus cells.” *Acta Biomaterialia*, 6 , 179–186 (2010).
- [5] Uliniuc A., Popa M., Hamaide T. & Dobromir M. “New approaches in hydrogel synthesis—Click chemistry : A review.” *Cellulose Chemistry and Technology*, 46 , 1 (2012).
- [6] Crescenzi V., Cornelio L., Di Meo C., Nardecchia S. & Lamanna R. “Novel hydrogels via click chemistry : synthesis and potential biomedical applications.” *Biomacromolecules*, 8 , 1844–1850 (2007).
- [7] Tizzotti M., Creuzet C., Labeau M.-P., Hamaide T., Boisson F., Drockenmuller E., Charlot A. & Fleury E. “Synthesis of temperature responsive biohybrid guar-based grafted copolymers by click chemistry.” *Macromolecules*, 43 , 6843–6852 (2010).
- [8] Filpponen I., Kontturi E., Nummelin S., Rosilo H., Kolehmainen E., Ikkala O. & Laine J. “Generic method for modular surface modification of cellulosic materials in aqueous medium by sequential "click" reaction and adsorption.” *Biomacromolecules*, 13 , 736–742 (2012).
- [9] Atalla R. H. & Agarwal U. P. “Raman microprobe evidence for lignin orientation in the cell walls of native woody tissue.” *Science*, 227 , 636–638 (1985).
- [10] Agarwal U. & Atalla R. “In-situ Raman microprobe studies of plant cell walls : Macromolecular organization and compositional variability in the secondary wall of *Picea mariana* (Mill.) BSP.” *Planta*, 169 , 325–332 (1986).
- [11] Agarwal U. P. “An overview of Raman spectroscopy as applied to lignocellulosic materials.” *Advances in lignocellulosics characterization*, pages 209–225 (1999).

- [12] Schmidt M., Schwartzberg A., Perera P., Weber-Bargioni A., Carroll A., Sarkar P., Bosneaga E., Urban J., Song J., Balakshin M. et al. "Label-free in situ imaging of lignification in the cell wall of low lignin transgenic *Populus trichocarpa*." *Planta*, 230 , 589–597 (2009).
- [13] Agarwal U. P. & Ralph S. A. "Determination of ethylenic residues in wood and TMP of spruce by FT-Raman spectroscopy." *Holzforschung*, 62 , 667–675 (2008).
- [14] Agarwal U. P., McSweeney J. D. & Ralph S. A. "FT-Raman investigation of milled-wood lignins : softwood, hardwood, and chemically modified black spruce lignins." *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 31 , 324–344 (2011).
- [15] Larsen K. L. & Barsberg S. "Environmental effects on the lignin model monomer, vanillyl alcohol, studied by Raman spectroscopy." *The Journal of Physical Chemistry B*, 115 , 11470–11480 (2011).
- [16] Lähdetie A. et al. "Wood biomass characterization by Raman spectroscopy" (2013).
- [17] Martyshkin D., Ahuja R., Kudriavtsev A. & Mirov S. "Effective suppression of fluorescence light in Raman measurements using ultrafast time gated charge coupled device camera." *Review of scientific instruments*, 75 , 630–635 (2004).
- [18] Lähdetie A., Nousiainen P., Sipilä J., Tamminen T. & Jääskeläinen A.-S. "Laser-induced fluorescence (LIF) of lignin and lignin model compounds in Raman spectroscopy." *Holzforschung*, 67 , 531–538 (2013).
- [19] Imai Y., Kamon K., Tajima N., Kinuta T., Sato T., Kuroda R. & Matsubara Y. "Solid-state fluorescence property and crystal structure of biphenyl derivatives with carboxyl and n-alkyl groups." *Journal of Luminescence*, 130 , 954–958 (2010).
- [20] Agarwal U. P., Reiner R. R. & Ralph S. A. "Estimation of cellulose crystallinity of lignocelluloses using near-IR FT-Raman spectroscopy and comparison of the Raman and Segal-WAXS methods." *Journal of agricultural and food chemistry*, 61 , 103–113 (2012).
- [21] Saariaho A.-M., Jääskeläinen A.-S., Matousek P., Towrie M., Parker A. W. & Vuorinen T. "Resonance Raman spectroscopy of highly fluorescing lignin containing chemical pulps : suppression of fluorescence with an optical Kerr gate." *Holzforschung*, 58 , 82–90 (2004).
- [22] Halttunen M., Vyörykkä J., Hortling B., Tamminen T., Batchelder D., Zimmermann A. & Vuorinen T. "Study of residual lignin in pulp by UV resonance Raman spectroscopy." *Holzforschung*, 55 , 631–638 (2001).

- [23] Dobretsov G., Syrejschikova T. & Smolina N. “On mechanisms of fluorescence quenching by water.” *Biophysics*, 59 , 183–188 (2014).
- [24] Atalla R. & Agarwal U. “Recording Raman spectra from plant cell walls.” *Journal of Raman spectroscopy*, 17 , 229–231 (1986).



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : BOUCHUT
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

DATE de SOUTENANCE : 18/01/2019

Prénoms : Arthur

TITRE : Nouveau procédé pour la fonctionnalisation de surface des panneaux à base de bois

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2019LYSEI004

Ecole doctorale : ED 34 Matériaux

Spécialité : Polymère

RESUME : Développement d'une nouvelle méthode de fonctionnalisation qui aura pour but de pérenniser l'emploi des panneaux à base de bois et l'aspect de leur finition, en favorisant la stabilité de la couche supérieure exposée aux diverses conditions d'utilisation. En effet, les systèmes actuels, qui traitent très peu les panneaux en profondeur, sont très sensibles aux variations de température et d'humidité. Les éléments constitutifs des panneaux, hydrophiles, varient dimensionnellement, ce qui entraîne l'apparition de fissures, de ruptures d'adhésion, et donc, d'obsolescence de la protection/finition avec le temps. Ceci est principalement le cas dans les conditions d'utilisation humides, telles que les salles de bains et les cuisines. Les panneaux perdent alors leur résistance mécanique qui justifiait leur emploi et se dégrade également visuellement.

Objectif : Mise au point d'un revêtement pour panneaux de bois en utilisant une approche originale qui consiste à utiliser de façon concomitante deux stratégies de modifications de surfaces : adsorption non-covalente et greffage covalent. Il s'agira de déposer une pré-couche, interagissant de façon non-covalente avec les constituants du panneau de bois, puis de greffer sur cette pré-couche, de manière covalente, un revêtement fonctionnel. Cette pré-couche aura donc le rôle de promoteur d'adhésion puisqu'elle interagira avec le panneau de bois et réagira avec le revêtement. De plus, le recyclage des panneaux de bois sera facilité puisque le revêtement ne sera lié au panneau que par des interactions susceptibles d'être rompues sous certaines conditions (haute température), ce qui réduira l'impact environnemental.

MOTS-CLÉS :

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des matériaux polymères (IMP – INSA Lyon)

Directeur de thèse : Etienne Fleury

Président de jury : Bernard Cathala

Composition du jury : Maud Save (rapporteuse), Didier Lecerf (rapporteur), Etienne Fleury (Directeur de thèse), Julien Bernard (Co-encadrant), Aurélie Charlot (Co-encadrante)