



**HAL**  
open science

# Synthèse de copolymères ioniques réactifs pour la fonctionnalisation de nanocellulose : application au développement de membranes échangeuses d'ions

Mathieu Nicolas

► **To cite this version:**

Mathieu Nicolas. Synthèse de copolymères ioniques réactifs pour la fonctionnalisation de nanocellulose : application au développement de membranes échangeuses d'ions. Polymères. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1053 . tel-03789605

**HAL Id: tel-03789605**

**<https://theses.hal.science/tel-03789605>**

Submitted on 27 Sep 2022

**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 :  
2021LYSE1053

## THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N° 34**

**Matériaux**

**Spécialité de doctorat :**

**Discipline :** chimie des polymères

Soutenue publiquement le 02/03/2021, par :

**Mathieu NICOLAS**

---

# Synthèse de copolymères ioniques réactifs pour la fonctionnalisation de nanocellulose : application au développement de membranes échangeuses d'ions

---

Devant le jury composé de :

<b>RIEGER, Jutta</b>	CR CNRS - HDR, UMR 8232 IPMC, Paris	<b>Rapportrice</b>
<b>SÈBE, Gilles</b>	Maître de conférences - HDR, UMR 5629, LCPO, Bordeaux	<b>Rapporteur</b>
<b>ESPUCHE, Éliane</b>	Professeure, UMR 5223, IMP Lyon 1, Lyon	<b>Examinatrice</b>
<b>IOJOIU, Cristina</b>	DR CNRS, UMR 5279 LEPMI, Grenoble	<b>Examinatrice</b>
<b>JEAN, Bruno</b>	CR CNRS - HDR, UPR 5301, CERMAV, Grenoble	<b>Invité</b>
<b>BEYOU, Emmanuel</b>	Professeur, UMR 5223, IMP Lyon 1, Lyon	<b>Directeur de thèse</b>
<b>FUMAGALLI, Matthieu</b>	Maître de conférences, UMR 5223, IMP Lyon 1, Lyon	<b>Co-encadrant</b>



---

---

## **Université Claude Bernard – LYON 1**

Administrateur provisoire de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Jean-François MORNEX
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

### **COMPOSANTES SANTE**

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

### **COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE**

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI



# Remerciements

Ce projet de thèse a été préparé au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP, Lyon 1, UMR 5223), localisé au 15 Bvd André Latarjet, 69100, Villeurbanne

*Je remercie grandement les membres du jury Eliane ESPUCHE, Cristina IOJOIU, et notamment les examinateurs Gilles SEBE et Jutta RIEGER d'avoir accepté l'invitation, et pour avoir pris le temps de lire et d'examiner mes travaux de thèse.*

*Un grand merci à mes deux directeurs de thèse Emmanuel BEYOU et Matthieu FUMAGALLI, sans qui tout ce travail n'aurait jamais pu voir le jour. Merci Emmanuel d'avoir toujours pris le temps d'être disponible et à l'écoute, de répondre à mes questions et pour tes remarques qui m'ont toujours aidé durant la thèse. Merci à Matthieu d'avoir pu me consacrer autant de temps et d'avoir toujours été là pour me motiver, me pousser à m'améliorer, me rassurer et me conseiller. J'ai le réel sentiment d'avoir été privilégié de pouvoir effectuer ma thèse avec un encadrement aussi disponible, à l'écoute et complémentaire. Merci à vous deux de m'avoir tant appris.*

*Merci à tous le personnel technique et administratif de l'IMP qui fait tous les jours en sorte que notre environnement de travail soit le meilleur possible : Agnès, Ali, Olivier, Noéllie, Valentin, Florian, Sabine, Nadia, Corinne, Sylvie, et Geneviève, Thierry et Laurent. Merci à Christine LUCAS pour les RMN CP-MAS. Merci à Carlos et Patrick et Fernande d'avoir toujours su m'aider en RMN.*

*Un ENORME MERCI à tous les étudiants qui sont l'âme de ce laboratoire et qui ont permis, à travers leur investissement (cafète, représentants, déco, barbus et soirées), que ce grand projet se passe dans de si bonnes conditions. Les citer serait trop long car ils sont nombreux à avoir été si importants durant mes trois années de thèse. Merci pour les week-ends ski, canoë en Ardèche ou ailleurs, les concerts, et pour les parties de tarot (RIP), les after works (RIP<sup>2</sup>), les pics nics et les pots de thèse. Merci au Barabaar, on revient bientôt, promis !*

*Un merci tout particulier à mes collègues de labo 432 : Yoanh, Léa, Noémie, Dimitri pour leur soutien et sans qui j'aurais certainement perdu la foi après ma 9632564<sup>e</sup> précipitation.*

*Merci aux anciens du bureau 427 de m'avoir fait le meilleur accueil et aux nouveaux d'avoir continué. Laura, merci d'avoir été un soutien de tous les jours durant ces 3+ années, dans les moments difficiles comme dans les meilleurs (NO MORE WOUAHOU !!). Obrigado Sunshine, ta présence parmi nous a vraiment été comme une bouffée d'air frais et m'a permis de garder le sourire durant cette fin d'année compliquée. Reviens vite !*

*Cette thèse n'aurait jamais pu être menée à son terme sans l'intervention du MARDINSA ! Les vrais sâchent et ils se reconnaîtront. Merci de m'avoir aidé à sortir d'une impasse, redonné le sourire et de m'avoir soutenu ces deux dernières années à grands renforts de bière, de memes, de rhum, de*

---

## Remerciements

---

*techno et d'autres choses encore. J'ai hâte que tout puisse enfin reprendre (RIP le road trip) !  
J'espère ma thèse sera aussi INCR !*

*Merci à tous mes amis qu'ils soient maintenant près (PEG, Benjainm, Camille, Lise, Alexis, Emilie, François, Anne So, Charlotte), moins près (Maxime, Diane, Quentin, Cyril, Alex, Thomas, Marine) plus loin (Léa R, MCDB, Popo & Popo, Nico et Charles) ou beaucoup plus loin (Amélie, Ignasio, Barbara, Kevin [Jeank]). Vous m'avez tous soutenu et donné le sourire durant ces trois années, et même bien avant.*

*Merci à Nora qui m'a soutenu et aimé au moment où c'était pour moi le plus difficile, tu comptes beaucoup pour moi. Même si le futur est incertain, j'espère qu'il nous permettra d'être ensemble.*

*Enfin merci à ma famille, ma sœur et particulièrement à mes parents, qui m'ont toujours assuré d'un amour et d'un soutien indéfectible et inconditionnel, quels que soient mes choix. Je vous dédie cette thèse, en espérant qu'elle vous rendra aussi fiers que je le suis d'être votre fils.*

---

---

# Sommaire





# Sommaire

<b>Sommaire .....</b>	<b>3</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>	<b>15</b>
I.1. Synthèse de copolymères électrolytes réactifs .....	17
I.1.1. Généralités sur les polyélectrolytes .....	17
I.1.2. La polymérisation radicalaire .....	20
I.1.2.1. Les étapes de la polymérisation radicalaire conventionnelle .....	20
I.1.2.2. La copolymérisation radicalaire .....	26
I.1.2.3. La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) .....	28
I.1.3. Synthèse de polyélectrolytes par polymérisation radicalaire.....	30
I.1.3.1. Synthèse de polyélectrolytes à partir de monomères vinyl-aromatiques ioniques ou ionisables .....	31
I.1.3.2. La polymérisation des monomères acryliques.....	35
I.1.3.3. Polymérisation des amines vinyliques et allyliques.....	36
I.1.3.4. La polymérisation des monomères vinyl acides et des vinyl phosphonates .....	44
I.1.4. Stratégie de synthèse d'un copolyélectrolyte réactif .....	44
I.2. La nanocellulose : structure et chimie de surface .....	46
I.2.1. La cellulose : origine et structure .....	46
I.2.1.1. Origine de la ressource .....	46
I.2.1.2. Structure chimique .....	47
I.2.1.3. Structure cristalline et morphologie supramoléculaire .....	48
I.2.2. Les nanomatériaux cellulosiques (CNMs) .....	51
I.2.2.1. Préparation des nanomatériaux à base de cellulose .....	51
I.2.2.2. Propriétés mécaniques des CNMs .....	54
I.2.3. Modifications chimiques de surface de la nanocellulose .....	54
I.2.3.1. Modifications non covalentes de la surface de la nanocellulose.....	54
I.2.3.2. Modifications chimiques des hydroxyles de surface .....	56
I.2.3.3. La cellulose oxydée « TEMPO » et sa post-fonctionnalisation .....	59
I.2.3.4. Modifications par ouverture de cycle : oxydation au périodate.....	61
I.2.3.5. L'amination réductrice sur la cellulose oxydée périodate.....	63
I.2.4. Conclusion sur la modification chimique de la cellulose .....	66
I.3. Les membranes électrolytes .....	68
I.3.1. Les membranes ionomères à base de polymères perfluorés et aromatiques.....	68
I.3.1.1. Les membranes échangeuses de cations .....	69
I.3.1.2. Les membranes électrolytes cationiques (échangeuses d'anions).....	72
I.3.2. Les membranes électrolytes à base de nanocellulose .....	74
I.3.2.1. Les nanopapiers de cellulose.....	74

I.3.2.2. Membranes électrolytes à base de nanocellulose.....	77
I.4. Conclusion sur l'étude bibliographique.....	79
<b>Chapitre II : Matériel, méthodes et techniques de caractérisation .....</b>	<b>81</b>
II.1. Synthèse Polymère .....	83
II.1.1. Matériel.....	83
II.1.2. Synthèses de copolymères polyélectrolytes par réaction de Hofmann .....	83
II.1.2.1. Synthèse du copolymère précurseur P(SS-co-AA).....	84
II.1.2.2. Synthèse du P(SS-co-VAm) par réaction de Hofmann.....	84
II.1.3. Synthèse des copolyélectrolytes P(SS-co-BA) par substitution nucléophile d'une diamine sur le P(SS-co-CMS).....	86
II.1.3.1. Synthèse du précopolymère P(SS-co-CMS).....	86
II.1.3.2. Amination du P(SS-co-CMS) en P(SS-co-BA) (poly[benzylamine]).....	86
II.2. Couplage des polyélectrolytes sur la cellulose oxydée .....	88
II.2.1. Matériel.....	88
II.2.2. Oxydation de la cellulose par le périodate (POC).....	88
II.2.3. Réaction d'amination réductrice .....	89
II.2.3.1. Matériel : amines et polyélectrolytes utilisées.....	89
II.2.3.2. Protocole d'amination réductrice.....	90
II.3. Mise en forme des membranes électrolytes.....	91
II.3.1. Matériel.....	91
II.3.2. Fabrication de membranes POC-Polyamines commerciales.....	91
II.4. Méthodes de caractérisation des matériaux .....	92
II.4.1. Mesure de la concentration des solutions colloïdales par extraits secs .....	92
II.4.2. Dosage de l'hypochlorite de sodium par iodométrie .....	92
II.4.3. Spectroscopie RMN liquide.....	93
II.4.3.1. RMN <sup>1</sup> H.....	93
II.4.3.2. RMN <sup>13</sup> C.....	94
II.4.4. Spectroscopie RMN <sup>13</sup> C du solide (CP-MAS).....	94
II.4.5. Spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	94
II.4.6. Chromatographie d'exclusion stérique (CES) .....	94
II.4.7. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	95
II.4.8. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	95
II.4.9. Analyses élémentaires (AE).....	95
II.4.10. Mesure du degré d'oxydation par dosage à l'hydroxylamine .....	96
II.4.11. Mesures d'IEC des matériaux .....	98
II.4.11.1. IEC par dosage conductimétrique des fonctions ammonium.....	98
II.4.11.2. IEC des membranes par dosage pH métrique.....	99
II.4.12. Mesures de gonflement des membranes polyélectrolytes .....	100
II.4.13. Caractérisations mécaniques .....	100

II.4.14. Spectroscopie diélectrique (BDS).....	101
<b>Chapitre III : Synthèse des copolymères polyélectrolytes réactifs .....</b>	<b>103</b>
III.1. Synthèse du précurseur poly(styrène sulfonate)-co-poly(acrylamide) (P(SS-co-AA)).....	106
III.1.1. Influence de la fraction molaire initiale d'acrylamide sur la composition du copolymère P(SS-co-AA) 106	
III.1.1.1. Analyses qualitatives en spectroscopie FT-IR.....	107
III.1.1.2. Caractérisation des P(SS-co-AA) par RMN <sup>1</sup> H.....	108
III.1.1.3. Caractérisation par RMN <sup>13</sup> C .....	112
III.1.1.4. Analyses CES des copolymères .....	115
III.1.1.5. Analyses thermiques des copolymères .....	116
III.1.2. Etude de la répétabilité sur une composition .....	118
III.2. Synthèse du copolyélectrolyte P(SS-co-VAm) par réaction de Hofmann.....	120
III.2.1. Réaction de Hofmann sur l'homopolymère PAA .....	120
III.2.2. Réaction de Hofmann sur les copolymères P(SS-co-AA).....	124
III.2.2.1. Analyse des copolymères par spectroscopie FT-IR.....	124
III.2.2.2. Caractérisation du polyélectrolyte par RMN .....	125
III.2.2.3. Analyses CES des copolyélectrolytes.....	130
III.2.2.4. Analyse des propriétés thermiques des polyélectrolytes par ATG .....	131
III.2.3. Conclusion sur la synthèse de polyélectrolytes par la réaction de Hofmann .....	132
III.3. Synthèse des copolymères poly(styrène sulfonate)-co-poly(benzylamine) (P(SS-co-BA)) 133	
III.3.1. Synthèse du précurseur réactif P(SS-co-CMS).....	133
III.3.1.1. Influence du temps de réaction sur l'hydrolyse des fonctions CMS pendant la réaction de copolymérisation 133	
III.3.1.2. Influence de la variation de la fraction molaire initiale en CMS sur la composition du copolymère P(SS-co-CMS) 137	
III.3.1.3. Conclusion sur la synthèse du copolymère P(SS-co-CMS).....	143
III.3.2. Obtention des P(SS-co-BA) par amination du P(SS-co-CMS).....	144
III.3.2.1. Réaction d'amination par le DADO (P(SS-co-DADO)).....	145
III.3.2.2. Réaction d'amination par le PDA (PPS-PPDA).....	149
III.3.3. Bilan des synthèses et comportement en solution des copolyélectrolytes en fonction du pH... 153	
III.4. Conclusion sur la synthèse de polyélectrolytes .....	155
<b>Chapitre IV : Couplages entre les polyélectrolytes et la cellulose oxydée périodate (POC)</b>	<b>157</b>
IV.1. Oxydation des MFC en POC par le métapériodate .....	159
IV.1.1. Mesures du DO par un dosage à l'hydroxylamine .....	159
IV.1.2. Caractérisation du DO en FT-IR et en RMN <sup>13</sup> C du solide (CP-MAS) .....	160
IV.2. Couplage entre les POC et les polyamines par amination réductrice.....	163
IV.2.1. Caractérisation des polyamines commerciales.....	163

IV.2.1.1. Evaluation de la protonation de PAH et PVAm-Com en fonction du pH.....	164
IV.2.2. Réaction d'amination réductrice entre les POC et les polyamines.....	165
IV.2.2.1. Couplage entre les POC et la poly(allylamine) par amination réductrice .....	165
IV.2.2.2. Couplage entre les POC et la poly(vinylamine) .....	171
IV.2.2.3. Conclusion sur le couplage entre les POC et les polyamines commerciales .....	173
IV.3. Couplage entre la POC et les polyélectrolytes .....	175
IV.3.1. Couplage entre les POC et le polyélectrolyte P(SS-co-VAm).....	175
IV.3.1.1. Couplage avec les copolyélectrolyte P(SS-co-VAm).....	175
IV.3.2. Couplage entre les polyélectrolytes P(SS-co-BA) et la POC.....	179
IV.3.2.1. Couplage du P(SS-co-DADO) avec les POC .....	179
IV.3.2.2. Couplages POC-P(SS-co-PDA) .....	182
IV.3.3. Conclusion sur le couplage de polyélectrolytes réactifs .....	185
<b>Chapitre V : Formation de membranes électrolytes POC-XX .....</b>	<b>187</b>
V.1. Caractérisations de membranes POC-XX .....	189
V.1.1.1. Caractérisations chimiques des membranes et quantification du greffage.....	190
V.1.1.2. Mesures de gonflement .....	192
V.1.1.3. Caractérisation mécanique des membranes POC-XX .....	192
V.1.1.4. Mesures de la conductivité ionique des membranes POC-XX .....	194
V.2. Conclusions sur la formation de membranes électrolytes .....	195
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>197</b>
<b>Annexe du chapitre I.....</b>	<b>205</b>
<b>Annexe du chapitre II .....</b>	<b>206</b>
<b>Annexe du chapitre III.....</b>	<b>207</b>
<b>Annexe du chapitre IV .....</b>	<b>220</b>
<b>Annexe du chapitre V .....</b>	<b>228</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>233</b>

# Liste d'abréviations

AA : acrylamide

AAc : acide acrylique

AE : analyse élémentaire

AGU : unité anhydroglucose

AIBN : 2,2'-azobis(isobutyronitrile)

AR : amination réductrice

ATG : analyse thermo-gravimétrique

ATR : reflectance totale atténuée (attenuated total reflectance)

CMS : chlorométhyl styrène

CNCs : nanocristaux de cellulose (cellulose nanocrystals)

CNMs : nanomatériaux de cellulose (cellulose nanomaterials)

CP-MAS SS-NMR : spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  du solide à polarisation croisée/rotation à l'angle magique (cross-polarized/magic angle spinning solid state NMR)

DADO : 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane ( $\text{NH}_2\text{-PEO-NH}_2$ )

DO : degré d'oxydation

DSC : calorimétrie différentielle à balayage (differential scanning calorimetry)

FT-IR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transformed InfraRed)

IEC : capacité d'échange ionique (Ionic Exchange Capacity)

KPS : persulfate de potassium

NFCs : nanofibrilles de cellulose

NVF : N-vinyl formamide

NVPI : N-vinyl phthalimide

MEA : membrane échangeuse d'anions

MEP : membrane échangeuse de protons

MFCs : microfibrilles de cellulose

MPE : membrane polyélectrolyte

PA : acide poly(acrylique)

PAA : poly(acrylamide)

PAH : poly(allylamine)

PBA : poly(benzylamine)

PC : piles à combustible  
PCMEP : pile à combustible à membrane électrolyte polymères  
PCMS : poly(chlorométhyl styrène)  
PDA : *para*-phénylène diamine  
PEI : poly(éthylènimine)  
PHMB : poly(héxaméthylène biguanide hydrochloride)  
POC: cellulose oxydée périodate (periodate oxidized cellulose)  
PS : poly(styrène)  
PSS : poly(styrène sulfonate)  
PVAm : poly(vinylamine)  
PVAm-Com : poly(vinylamine) commerciale  
PVAm-Hof : poly(vinylamine) synthétisé au laboratoire  
PVAm-XX : Xelorex F3000 (BASF)  
RMN : spectroscopie de résonance magnétique nucléaire  
SEC : chromatographie d'exclusion stérique (size exculsion chromatography)  
SS : styrène sulfonate de sodium  
TEMPO : (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl  
T<sub>g</sub> : température de transition vitreuse  
TSP-d4 : triméthylsilylpropanoate de sodium deutéré

# Introduction générale

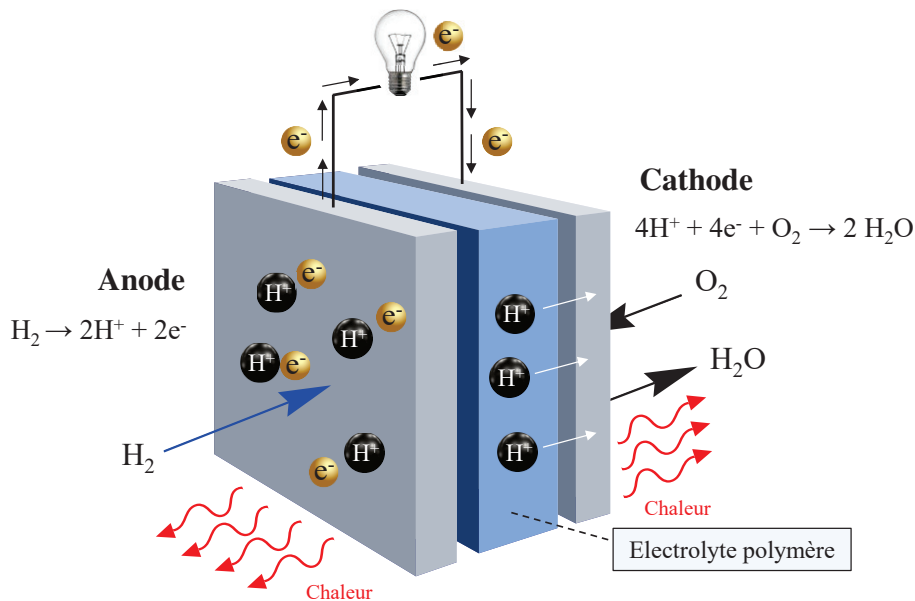




# Introduction générale

L'accord de Paris, adopté lors de la COP21 le 12 décembre 2015, avait pour but de renforcer la coopération mondiale en matière de lutte contre le réchauffement climatique, en fixant l'objectif du maintien de la hausse des températures globales à 1,5°C.<sup>1</sup> En 2018 le GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) estimait qu'il était probable que le réchauffement planétaire atteigne et dépasse 1,5°C entre 2030 et 2052, si les émissions de gaz à effet de serre ne sont pas réduites de manière drastique au cours de la prochaine décennie.<sup>2</sup>

Les dispositifs de stockage électrochimiques, comme les batteries et les piles à combustibles (PC), peuvent contribuer à réduire les émissions de CO<sub>2</sub> dans différents domaines. Ils jouent aujourd'hui un rôle crucial dans le domaine du transport en permettant de remplacer les moteurs thermiques émetteurs de CO<sub>2</sub> par leur équivalent électrique.<sup>3</sup> Les PC peuvent aussi être utilisées comme équipements décentralisés pour la production d'électricité, afin de remplacer le chauffage au gaz ou au fuel par exemple. Il s'agit de systèmes ouverts, permettant de générer et de stocker de l'énergie électrique, à partir d'une réaction d'oxydation d'un combustible à l'anode (par exemple H<sub>2</sub>) et d'une réaction de réduction d'un oxydant à la cathode (par exemple O<sub>2</sub> ou air) (Figure A).



**Figure A : Fonctionnement d'une pile à combustible à membrane électrolyte polymères (PCMEP).**

Dans le cas d'une pile à combustible à membrane électrolyte polymère (PCMEP) les protons sont conduits au travers un électrolyte polymère anionique conducteur. En parallèle, les électrons produits par l'oxydation transitent par le circuit extérieur reliant l'anode à la cathode, fournissant ainsi l'énergie électrique, et entraînant la réduction de l'oxygène à la cathode. Le procédé, qui est généralement facilité par l'utilisation d'un catalyseur à base de platine, possède donc l'avantage de générer uniquement de l'eau comme sous-produit.<sup>4</sup> A l'inverse des batteries, les PC peuvent produire de l'électricité en continu, tant que le système est alimenté en combustibles. Les PCMEP possèdent

notamment l'avantage de posséder une densité de puissance élevée, ainsi qu'une température de fonctionnement relativement faible (< 90°C).<sup>5</sup>

Lorsque l'hydrogène est le combustible, il peut être produit de manière renouvelable par électrolyse de l'eau. Cependant, les considérations actuelles de transition écologique amènent aussi les acteurs à considérer le caractère durable du dispositif de stockage tout entier lors du développement. Dans ce contexte, il devient de plus en plus urgent de développer des matériaux qui répondent au cahier des charges de la chimie verte, de l'économie circulaire et du recyclage.<sup>6</sup>

C'est dans cette optique que cette thèse propose le développement d'une membrane électrolyte à partir d'un matériau performant, durable et issu d'une ressource renouvelable : la nanocellulose.<sup>7</sup> Cependant, ces nanomatériaux ne possèdent pas de propriétés intrinsèques de conduction ionique et doivent donc être modifiés physiquement ou chimiquement afin de pouvoir être utilisés pour la fabrication de membranes électrolytes.

Parmi la multitude de voies de fonctionnalisation de la surface des nanocelluloses, nous avons ensuite choisi la technique de *grafting onto* à l'aide de copolyélectrolytes réactifs. La réaction de couplage reposera sur une amination réductrice entre des amines primaires introduites sur le copolyélectrolyte synthétisé par voie radicalaire et des fonctions aldéhydes introduites sur la surface des nanocelluloses par une réaction d'oxydation au périodate de sodium.

Ce manuscrit se divise en cinq parties distinctes. Dans un premier chapitre bibliographique contenant trois parties, un état de l'art sur la synthèse de polyélectrolytes par voie radicalaire est d'abord effectué, suivi par une description de la structure physico-chimique de la cellulose, ainsi que des nanomatériaux qui lui sont associées, et de leurs voies de fonctionnalisation chimique. Enfin, la troisième partie bibliographique présente les membranes électrolytes polymères existantes, et décrit également l'état de l'art des nanopapiers de cellulose. Les protocoles expérimentaux ainsi que les méthodes de caractérisation étudiées au cours de ce projet sont ensuite détaillés dans un deuxième chapitre. Le troisième chapitre traite de la synthèse des polyélectrolytes réactifs par copolymérisation radicalaire et de leur caractérisation. L'oxydation de la cellulose au métapériodate et le greffage des polymères réactifs par amination réductrice sont ensuite détaillés dans un quatrième chapitre. Enfin, la cinquième et dernière section décrit la formation de membranes polyélectrolytes ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques.

# Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 – Synthèse de polyélectrolytes réactifs

I.2 – Nanocellulose : structure et chimie de surface

I.3 – Les membranes électrolytes



# I. Etude bibliographique

## I.1. Synthèse de copolymères électrolytes réactifs

Nous souhaitons dans ce projet synthétiser des copolymères réactifs de type polyélectrolyte en utilisant des approches qui permettent à la fois de faire varier facilement deux paramètres : i) la nature du contre ion et sa concentration (exprimée par l'IEC ou Ion Exchange Capacity), ii) l'introduction de comonomères réactifs dans la chaîne polyélectrolyte pour permettre une étape de post-modification. La nature ainsi que la quantité de cette fonction réactive au sein de la chaîne macromoléculaire devront pouvoir être contrôlées. Les architectures macromoléculaires permettront ensuite l'élaboration d'un nouveau type de membrane électrolyte après couplage avec des nanocelluloses.

Pour atteindre cet objectif notre choix s'est porté sur la polymérisation radicalaire qui permet l'emploi d'un grand nombre de monomères électrolytes (ou de leurs précurseurs) commerciaux. Elle permet aussi généralement d'obtenir des masses molaires élevées. Ceci est souhaitable pour insérer un grand nombre de comonomères réactifs, tout en conservant une fraction molaire en comonomère ionique, et donc une valeur d'IEC, élevées pour le copolyélectrolyte visé. Concernant la nature du comonomère réactif, le but est de pouvoir fonctionnaliser les surfaces des nanocelluloses de manière covalente. Parmi la multitude de réactions permettant ce type de couplage, les chimies de type « *click* » sont de bonnes candidates. Elles possèdent l'avantage d'être rapides, quantitatives, orthogonales, sans danger et peuvent impliquer différentes fonctions chimiques : thiols, époxydes, esters, alcènes, alcynes, halogénoalcane, azotures, amides ou encore amines.<sup>8,9</sup> Ce projet propose de se concentrer sur l'utilisation d'amines qui donnent accès à plusieurs voies de modification, notamment via leur réaction avec des fonctions aldéhyde ou acide carboxylique. Ces fonctions pourront être générées à la surface des nanocelluloses par des réactions qui seront détaillées dans la partie correspondante de cette étude.

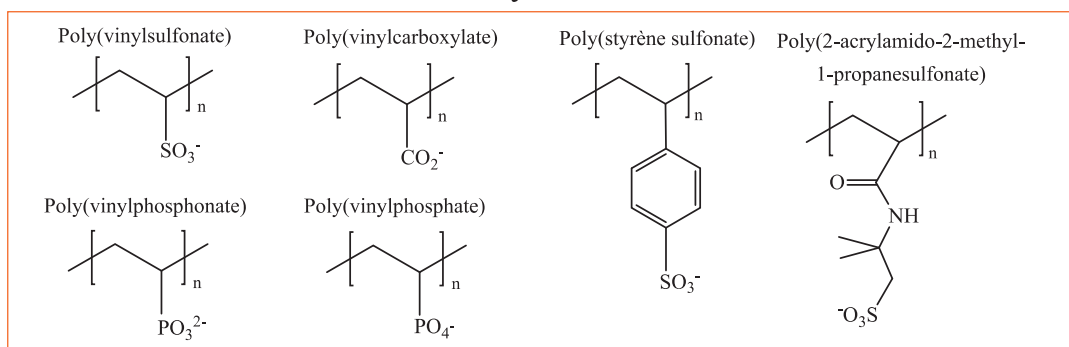
Cette section bibliographique va présenter successivement quelques généralités sur les structures et les propriétés des polyélectrolytes, puis nous aborderons les principaux concepts de la (co)polymérisation radicalaire conventionnelle. Enfin nous présenterons par familles, les principaux monomères ioniques envisageables ainsi que les conditions de synthèse qui leur sont associées.

### I.1.1. Généralités sur les polyélectrolytes

Il existe un grand nombre de polyélectrolytes qui peuvent être synthétisés par polymérisation radicalaire et qui sont définis selon deux paramètres : a) la nature et la concentration du groupement chargé présent sur la chaîne polymère ; b) la nature du contre-ion qui influe généralement sur le comportement physico-chimiques des polymères.<sup>10,11</sup>

Les polyélectrolytes peuvent être distingués selon la nature de leur fonction ionique : anionique ou cationique. Les principaux exemples de polyélectrolytes sont présentés sur la Figure I. 1.

## Polyanions



## Polycations

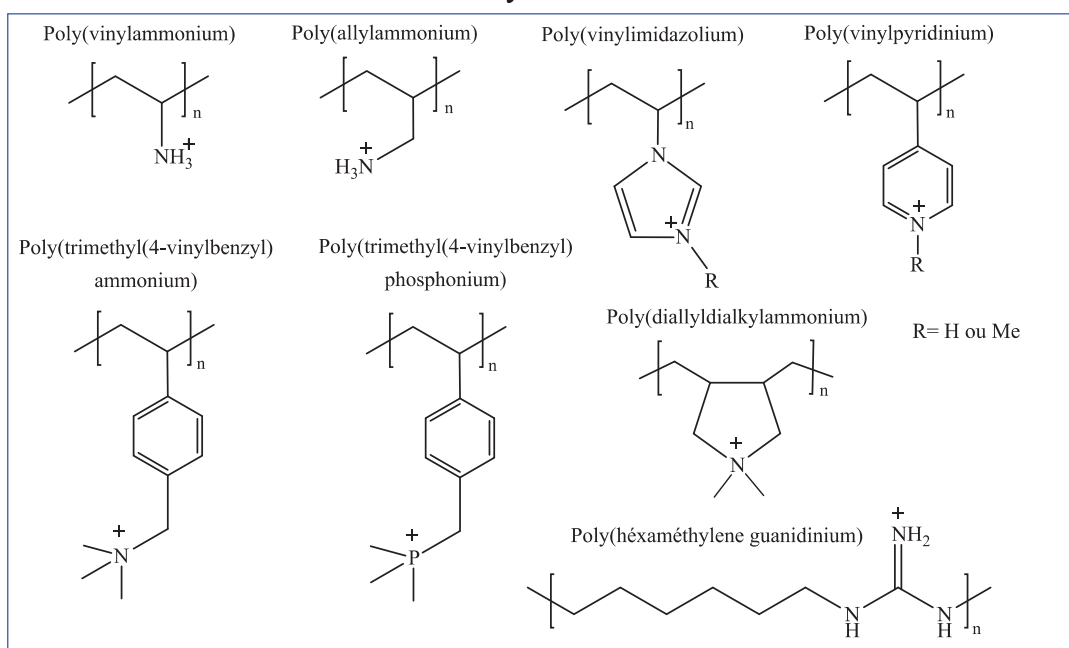


Figure I. 1 : Structures chimiques de polyélectrolytes anioniques et cationiques classiques.

Pour chaque polyélectrolyte, une IEC, exprimée en  $\text{meq.g}^{-1}$  ou  $\text{mmol.g}^{-1}$ , peut être calculée. Elle est définie comme étant égale au nombre de moles d'ions par unité de masse, et varie donc selon la structure chimique de l'unité de répétition. Les trois groupements fonctionnels communément utilisés pour la synthèse de polyélectrolytes anioniques sont : les sulfonates, les carboxylates et les phosphonates. Pour un contre-cation donné ( $\text{Na}^+$ ), les IEC des chaînes correspondantes varient entre  $4,9 \text{ meq.g}^{-1}$  pour le poly(styrène sulfonate) de sodium et  $10,5 \text{ meq.g}^{-1}$  pour le poly(acrylate) de sodium. Excepté le cas des phosphoniums, les polyélectrolytes cationiques, sont principalement des composés aminés qui peuvent être quaternisés ou protonés. Dans le cas d'un contre-anion  $\text{Cl}^-$ , les IEC des chaînes correspondantes varient entre  $4,4 \text{ meq.g}^{-1}$  pour le poly(trimethyl(4-vinylbenzyl) phosphonium chloride) et  $12,6 \text{ meq.g}^{-1}$  pour le poly(vinylammonium chloride). Ces polyélectrolytes possèdent donc une IEC supérieure à celle du Nafion, qui est la membrane perfluorée de référence (voir chapitre I.3, page 68), et dont la valeur est  $0,9 \text{ meq.g}^{-1}$ .<sup>12</sup> Cela est cohérent avec la stratégie de ce projet qui est de

greffer les polyélectrolytes à la surface de la nanocellulose pour obtenir une membrane électrolyte composite avec une IEC finale proche de celle des membranes électrolytes industrielles.

Ainsi, le choix du monomère, et donc de l'unité de répétition, va permettre de moduler la nature et la quantité de groupements chargés sur la chaîne macromoléculaire. Le choix du contre-ion est également primordial pour piloter la solubilité du polymère, la physicochimie des solutions associées ainsi que les propriétés thermo-mécaniques en masse. Le type de contre-ion pourra donc être adapté en fonction de l'application visée.<sup>13</sup> En effet, dans un séparateur de batterie ou de pile à combustible le but sera d'obtenir une espèce ionique mobile spécifique ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ), alors que dans d'autres dispositifs pour l'énergie on souhaitera avoir une forte conduction ionique en l'absence de solvant. Ce type de propriété peut être obtenu en utilisant un *polyionic liquid* (PIL), soit un polyélectrolyte possédant une fraction de groupements dissociés et une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure à la température d'usage. De manière intéressante, les contre-ions d'un polyélectrolyte donné peuvent être échangés totalement ou partiellement par des traitements dans des solutions d'électrolytes concentrées, ce qui permet de modifier leurs propriétés. Les principaux exemples de contre-ions sont illustrés sur la Figure I. 2.<sup>14</sup>

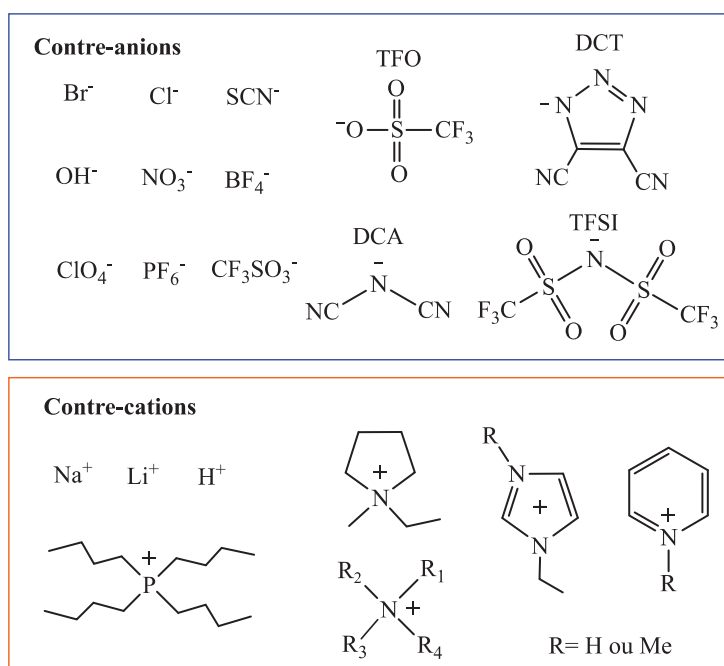


Figure I. 2 : Structure des contre-ions typiquement utilisés pour la formation d'électrolytes et de PILs.

Il est possible de les distinguer selon leur nature et ils possèdent différents types de comportements. En effet, selon la nature de la paire d'ions et du milieu, l'électrolyte peut être fort ou faible. Le coefficient de dissociation, défini comme étant la fraction molaire de contre-ions libres dans le milieu, permet de quantifier la force de l'électrolyte. Dans la pratique, il est compris entre 0 et 1, 0 désignant un électrolyte totalement non dissocié et 1 un électrolyte totalement dissocié dans le milieu. La nature chimique de la paire d'ions permet de distinguer les électrolytes acides, basiques ou neutres. A titre d'exemple, les groupements acides carboxyliques sont des acides faibles, les acides sulfoniques des



acides forts, les ammoniums quaternaires sont des électrolytes forts et les amines primaires sont des bases faibles. Enfin on parlera de liquide ionique lorsque la dissociation de la paire d'ion, obtenue en masse pour des matériaux non cristallins, est permise par une Tg particulièrement basse.<sup>15</sup> La synthèse de ces polyélectrolytes peut se faire à l'aide de la polymérisation radicalaire qui est une polymérisation en chaîne facile à mettre en œuvre et permettant généralement l'obtention de masses molaires élevées.

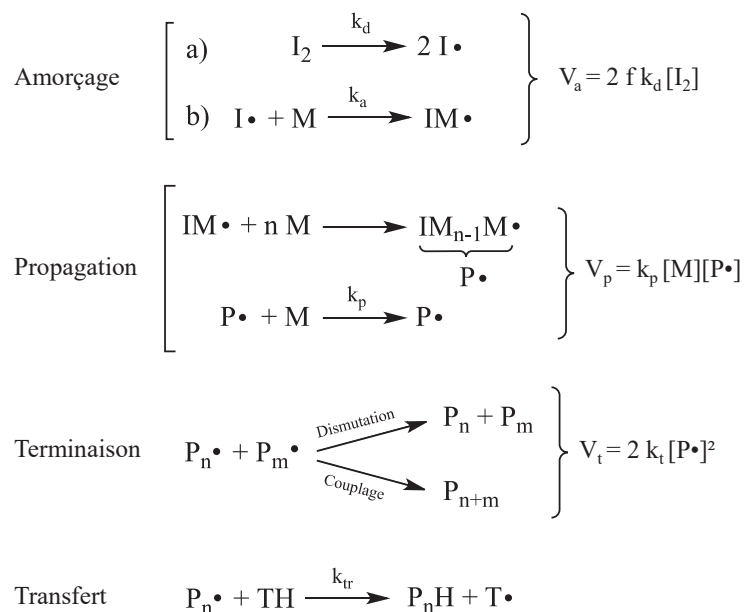
### I.1.2. La polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une technique de polymérisation dite « en chaîne ». Ce terme caractérise l'addition successive des monomères sur un centre actif situé en fin de chaîne. La concentration en centres actifs est faible ( $10^{-5}$ - $10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup>) alors que la vitesse d'addition est très élevée ( $10^3$ - $10^4$  additions par seconde) pour un temps de croissance des chaînes court (0,1-10 s). Cela implique que la composition ainsi que la longueur des chaînes sont déjà fixées après quelques secondes. Son caractère versatile permet la polymérisation d'un grand nombre de monomères fonctionnels comme les acryliques, les dérivés styréniques, l'éthylène, le propylène, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile et plus généralement une grande partie des monomères vinyliques existants. Cette polyvalence nous a amené à choisir cette technique de polymérisation pour obtenir le copolyélectrolyte réactif souhaité.

Dans cette partie, les principaux éléments associés à la polymérisation radicalaire conventionnelle, ainsi que les facteurs d'influence guidant la composition chimique des copolymères seront discutés.

#### I.1.2.1. Les étapes de la polymérisation radicalaire conventionnelle

La polymérisation radicalaire se déroule suivant trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Des réactions indésirables de type transfert peuvent aussi avoir lieu (Figure I. 3).



**Figure I. 3 : Etapes de la polymérisation radicalaire avec leurs équations cinétiques.**

a) Amorçage de la chaîne macromoléculaire

La réaction de polymérisation radicalaire commence par une étape d'amorçage au cours de laquelle un centre actif (radical) est créé. Cet amorçage se fait en deux phases. La première est l'étape de dissociation de l'amorceur (Figure I. 3, a)) sous l'action de la température ou d'un rayonnement (UV, X ou  $\gamma$ ) pour former des radicaux. La deuxième étape est à proprement parler celle de l'amorçage de la polymérisation au cours de laquelle les radicaux vont réagir avec une unité monomère (Figure I. 3, b)). La phase de décomposition de l'amorceur est l'étape cinétiquement limitante ( $k_d \ll k_a$ ) dans la formation de  $IM\cdot$ . La vitesse de l'amorçage est donc assimilable à la vitesse de décomposition.

Dans la pratique, seule une fraction « f » des radicaux  $I\cdot$  va pouvoir amorcer la croissance des chaînes car certains radicaux sont perdus lors de réactions secondaires. Cette fraction f est appelée efficacité de l'amorceur. Elle dépend de la structure chimique de la molécule employée et sa valeur est généralement comprise entre 0,5 et 0,9.

L'équation cinétique liant la vitesse d'amorçage  $V_a$  à la concentration en amorceur  $[I_2]$  est donnée sur la Figure I. 3,  $k_d$  étant la constante de vitesse spécifique de décomposition de l'amorceur  $I_2$ .

Le choix de l'amorceur radicalaire dépend du type d'amorçage voulu, de la nature chimique du monomère, des conditions de réaction comme la température de la réaction pour un amorçage chimique, le solvant ou encore la longueur d'onde utilisée pour un amorçage photochimique.

▪ Amorçage chimique

Les types d'amorceurs chimiques les plus couramment utilisés sont les peroxydes (organiques ou minéraux) ou les azoïques. Les plus connus d'entre eux sont le peroxyde de benzoyle (PBO), le persulfate de potassium (KPS) et le 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) dont la structure et le mécanisme de décomposition sont détaillés sur la Figure I. 4.

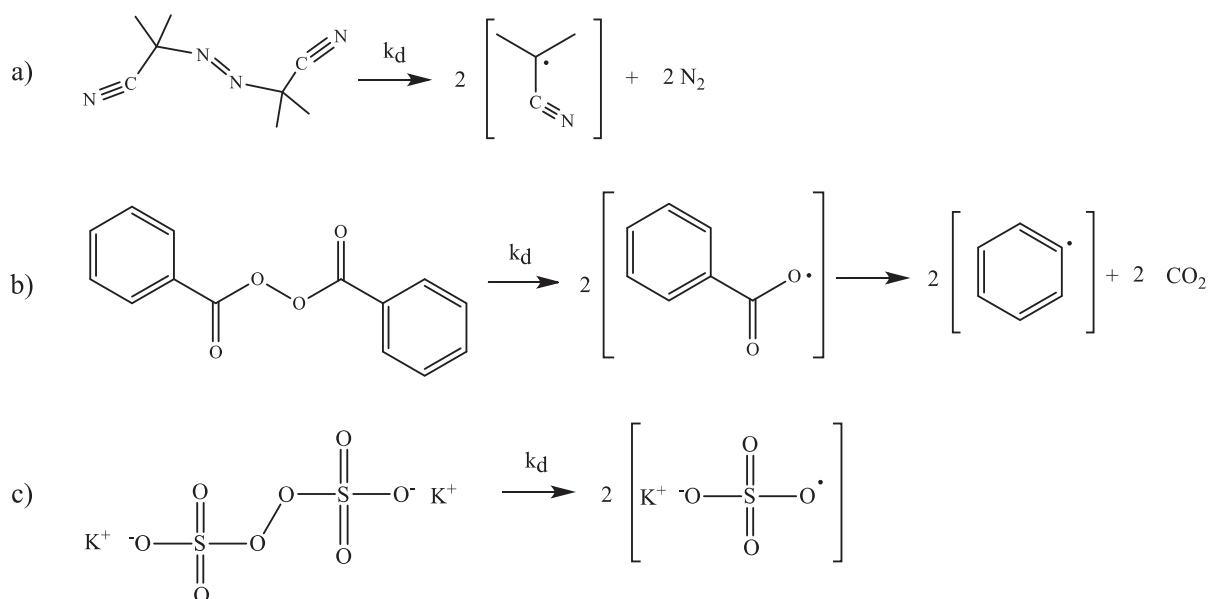


Figure I. 4 : Décomposition thermique de différents amorceurs chimiques classiques : a) l'AIBN, b) le PBO, c) le KPS

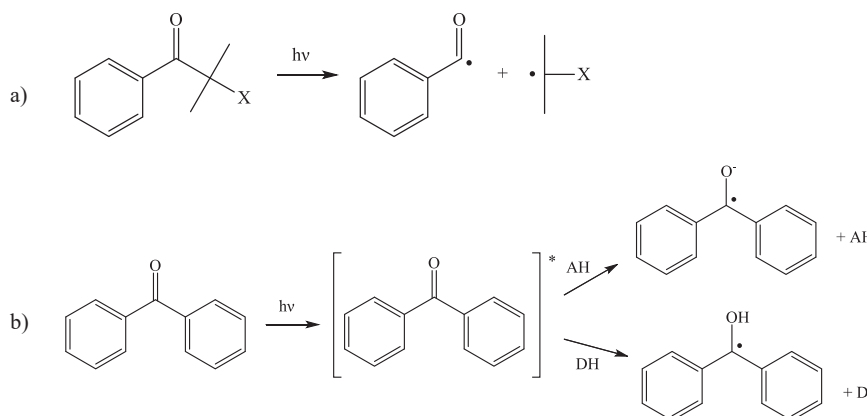
Sous l'action de la chaleur, ces composés se dissocient en radicaux libres avant de réagir avec une première molécule de monomère, constituant l'amorçage de la polymérisation. Cette réaction possède une énergie d'activation élevée de l'ordre de  $123 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (AIBN,  $60^\circ\text{C}$ ) à  $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (peroxyde de cumyle,  $115^\circ\text{C}$ ) pour les amorceurs chimiques.<sup>16</sup> Le choix de l'amorceur est donc spécifique à un intervalle de température. Leur décomposition suit une cinétique de premier ordre souvent caractérisée par le temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ). Cette grandeur correspond à la durée nécessaire à la demi-décomposition de l'amorceur (Eq I.1).

$$t_{1/2} = \ln(2) / k_d \quad (\text{Eq I.1})$$

▪ Amorçage photochimique

Ce type d'amorçage désigne tous les systèmes formant des radicaux lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements. Ces amorceurs de polymérisation présentent une sensibilité spectrale dans la gamme des UV. Ils se divisent en deux catégories :

- Les photoamorceur de type I : coupure homolytique de la liaison en position  $\alpha$  par rapport au carbonyle (aussi appelée réaction de Norrish type I) (Figure I. 5a). Il s'agit de la réaction photochimique la plus utilisée pour générer des radicaux libres. Cette réaction utilise généralement des cétones aromatiques.
- Les photoamorceur de type II : On retrouve cette réaction dans le cas de certaines cétones aromatiques ne subissant pas de rupture homolytique en position  $\alpha$  du carbonyle (benzophénone ou thioxanthone) (Figure I. 5b). Elle peut avoir lieu par arrachement d'un hydrogène à un donneur (DH : alcool, éther), ou par un transfert d'électron avec une amine ou un thiol (AH).



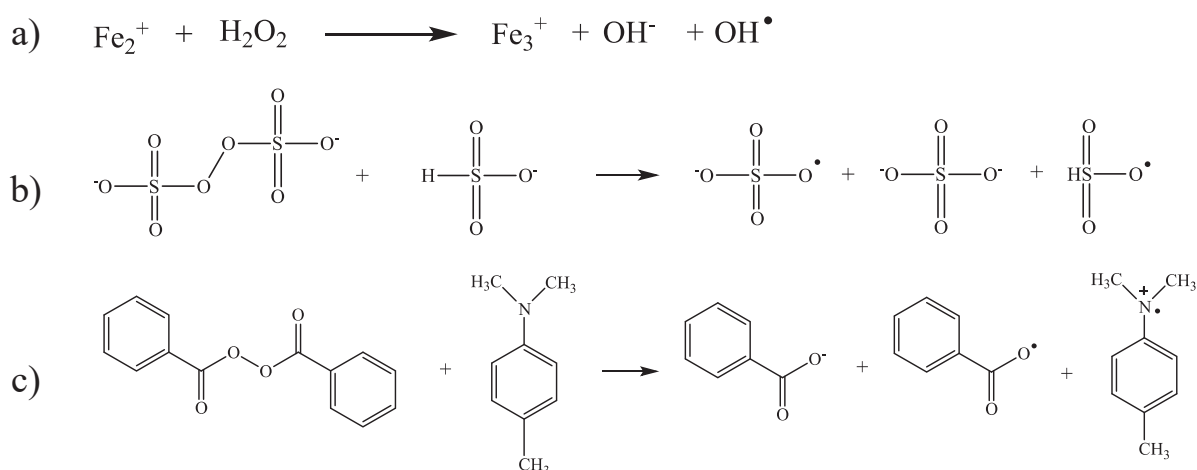
**Figure I. 5 : Formation de radicaux amorceurs à partir d'un amorceur de type I (a) et de type II (b)**

La longueur d'onde utilisée (idéalement située dans une zone de faible absorption du monomère) est un facteur prépondérant dans le choix du composé à utiliser. L'un des amorceurs photochimiques les plus utilisés est le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propanone (ou Darocur 1173 de Ciba). Sa longueur d'onde de décomposition se situe dans le domaine des UV à 365nm. Ce type d'amorçage a l'avantage de ne pas nécessiter de chauffage.

▪ Amorçage redox<sup>17</sup>

L'amorçage redox met en jeu un couple redox composé d'un agent oxydant et d'un agent réducteur qui réagissent l'un sur l'autre pour former des radicaux par transfert d'électrons. Les systèmes redox ont une énergie d'activation bien plus faible que les amorceurs thermiques (30 à 50 kJ.mol<sup>-1</sup>). Ils possèdent donc l'avantage de permettre la polymérisation à faible température (T<50°C), sans recourir à une irradiation.<sup>18</sup> Les principaux systèmes d'amorçage redox sont les sels de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II)) (Figure I. 6a) et les perfulfates/métabisulfite (Figure I. 6.b). Le BPO peut aussi être réduit par une espèce organiques comme des amines N-aromatique (Figure I. 6c) ou des tetralkyl borates (R<sub>4</sub>B<sup>+</sup>).

Différents agents possédant des liaisons faibles comme la liaison S-S ou la liaison Br-Br peuvent aussi être réduits pour former des radicaux. Le potassium persulfate (KPS) ou l'ammonium persulfate (APS) sont les oxydants les plus utilisés pour ce type d'amorçage avec des réducteurs comme le bisulfite de sodium (SBS) (Figure I. 6b) ou la Bruggolite<sup>®</sup> FF6 (Brüggemann Chemicals).



**Figure I. 6 : Représentation de différents systèmes d'amorçage redox.**

Il existe aussi des systèmes métal/réducteur où l'oxydant est un complexe métallique (Ce(IV), Mn(III), Mn(VII), V(V), Co(III) et Fe(III)) et l'agent réducteur est une molécule organique comportant une fonction alcool, cétone, aldéhyde, acide carboxylique, thiol, amine ou amide. Enfin des systèmes plus rares akyylboranes/O<sub>2</sub> et iodonium/hétéroarylboranes existent aussi.

b) Propagation de la chaîne macromoléculaire

Il s'agit de l'étape principale de la polymérisation au cours de laquelle les monomères s'additionnent successivement sur le centre actif. Si l'on considère que la vitesse de propagation est constante au cours de la polymérisation alors on obtient la réaction présentée sur la Figure I. 3 (page 20).

La réactivité des macroradicaux est indépendante de la longueur de la chaîne en croissance et la vitesse de la propagation (V<sub>p</sub>) peut donc être assimilée à la vitesse de polymérisation.

- Dépendance de la cinétique de polymérisation et de la longueur des chaînes :

Afin de s'affranchir de la connaissance de  $[P\bullet]$ , on fait généralement l'hypothèse que le nombre de chaînes actives est constant. Cette hypothèse est appelée approximation de l'état quasi stationnaire ou AEQS et elle stipule que la vitesse d'amorçage ( $V_a$ ) est égale à la vitesse de terminaison ( $V_t$ ), tel que pour le polymère en croissance  $P\bullet$  :

$$\frac{d[P\bullet]}{dt} = k_a[I\bullet][M] - 2k_t[P\bullet]^2 \approx 0 \quad (\text{Eq I.2})$$

Et pour le radical  $I\bullet$  :

$$\frac{d[I\bullet]}{dt} = 2f k_d[I] - k_a[I\bullet][M] \approx 0 \quad (\text{Eq I.3})$$

Il en résulte donc que en résolvant  $[P\bullet]$  :

$$[P\bullet] = \sqrt{\frac{f k_d[I_2]}{k_t}} \quad (\text{Eq I.4})$$

Et donc que la vitesse de polymérisation (Figure I. 3) s'écrit :

$$V_p = k_p[M] \sqrt{\frac{f k_d[I_2]}{k_t}} \quad (\text{Eq I.5})$$

La longueur cinétique ( $\lambda$ ) des chaînes est définie comme étant le nombre moyen d'unités monomères ajoutées par chaîne. Cette grandeur est définie indépendamment du mode de terminaison et s'écrit de la manière suivante en tenant compte de l'AEQS ( $V_a = V_t$ ) :

$$\lambda = \frac{V_p}{V_a} = \frac{V_p}{V_t} = \frac{k_p[M]}{2\sqrt{(f k_d[I_2]k_t)}} \quad (\text{Eq I.6})$$

Sachant que le temps de vie (ou temps de croissance) d'un macroradical dans l'AEQS est :

$$\tau_c = \frac{1}{2 k_t[P\bullet]} \sim 0,1 - 10 \text{ s} \quad (\text{Eq I.7})$$

On peut aussi exprimer la longueur de chaîne cinétique comme étant le produit de la vitesse d'addition des monomères ( $k_p[M]$ ) par le temps de croissance moyen d'un macroradical :

$$\lambda = k_p[M]\tau_c = \frac{k_p[M]}{2k_t[P\bullet]} \quad (\text{Eq I.8})$$

L'équation Eq I.8 montre qu'il est possible de prédire les effets des paramètres de la réaction sur la longueur de chaîne cinétique.

- Si la conversion augmente, alors  $[M]$  diminue et  $\lambda$  aussi.
- Lorsque la concentration en amorceur augmente, la vitesse de terminaison aussi (Figure I. 3), ce qui entraîne la diminution de  $\lambda$ .
- Un monomère possédant un  $k_p$  supérieur à un autre produira des chaînes avec un  $\lambda$  plus élevé.

- Les réactions de transfert entraînent une terminaison précoce des chaînes ce qui diminue  $\tau_c$  et donc la longueur des chaînes.
- La viscosité du milieu augmente avec la conversion ce qui diminue la vitesse de terminaison à hauts taux de conversion (>50%). La longueur des chaînes s'en trouve alors augmentée.

### c) Terminaison

Durant cette étape, la chaîne macromoléculaire termine sa croissance par la réaction spontanée entre deux macroradicaux. Cette terminaison peut se faire de deux manières différentes : par couplage ou par dismutation. La proportion relative de chaque mode de terminaison dépend principalement du type de monomère employé, de la température et de la longueur d'onde utilisée dans le cas d'un amorçage photochimique. Dans certains cas, l'un des modes de terminaison prédomine sur l'autre. Par exemple, dans le cas de la polymérisation du méthacrylate de méthyle la dismutation est favorisée.

#### ▪ Terminaison par couplage

Deux macroradicaux réagissent l'un sur l'autre en créant une liaison covalente entre les deux chaînes en croissance. Une seule chaîne macromoléculaire est alors formée et il n'y a plus de site actif. La croissance s'arrête (Figure I. 3, page 20).

#### ▪ Terminaison par dismutation

Dans ce type de terminaison, un atome d'hydrogène est transféré d'un macroradical vers l'autre ce qui entraîne la formation d'une chaîne dite « morte » et d'une autre portant une double liaison. La vitesse de terminaison est la vitesse à laquelle disparaissent les radicaux propageant  $P\bullet$  (Figure I. 3, page 20).

### d) Réactions de transfert

Cette réaction, en général indésirable, est générée lorsqu'une espèce présente dans le milieu réactionnel (solvant, monomère, polymère, impureté) est capable de transférer un atome d'hydrogène au radical en croissance, ce qui entraîne un arrêt précoce de la croissance des chaînes. Cette espèce que l'on nomme agent de transfert (noté TH) va ensuite former un radical (Figure I. 3, page 20) qui va lui-même souvent réamorcer une autre chaîne. Plus la vitesse de transfert est grande par rapport à la vitesse de propagation et plus les chaînes macromoléculaires formées seront courtes. L'agent de transfert peut aussi être introduit intentionnellement afin de limiter et de contrôler les masses molaires moyennes. Les agents de transfert employés à cet effet dans l'industrie sont des mercaptans comme le benzène thiol, ou des solvants chlorés comme le chloroforme. On définit pour chaque espèce donnant lieu au transfert une constante de transfert :

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad (\text{Eq I.9})$$

I.1.2.2. La copolymérisation radicalaire

La copolymérisation est le procédé qui mène à la formation d'une chaîne polymère contenant au moins deux monomères différents. Il existe différentes séquences de distribution dans un copolymère et celles-ci dépendent avant tout des conditions de réaction et des rapports de réactivité des monomères. Lorsque la polymérisation de deux monomères A et B est amorcée par voie radicalaire, les deux macroradicaux en croissance RA• et RB• sont présents simultanément dans le milieu. Si l'on considère que la réactivité des radicaux ne dépend que de la nature de l'unité terminale de la chaîne en croissance, alors quatre équations suffisent à décrire la propagation de la copolymérisation :



Les vitesses de consommation des monomères s'écrivent :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[RA\bullet][A] + k_{BA}[RB\bullet][A] \quad (\text{Eq I.10})$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{BB}[RB\bullet][B] + k_{AB}[RA\bullet][B] \quad (\text{Eq I.11})$$

L'hypothèse de l'AEQS permet de supposer que la génération et l'élimination de radicaux interviennent à valeur égale. On peut donc écrire :

$$k_{AB}[RA\bullet][B] = k_{BA}[RB\bullet][A] \quad (\text{Eq I.12})$$

En faisant le rapport des vitesses pour éliminer les concentrations en radicaux, on obtient donc l'équation de MAYO-LEWIS :

$$\boxed{\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{\frac{k_{AA}[A]}{k_{AB}[B]} + 1}{\frac{k_{BB}[B]}{k_{BA}[A]} + 1}} \quad (\text{Eq I.13})$$

Les deux monomères ont rarement les mêmes probabilités de réagir l'un sur l'autre. Pour cela, il est nécessaire d'introduire les rapports de réactivité  $r_A$  et  $r_B$ . Ces grandeurs décrivent la préférence d'un centre actif pour le monomère du même type ou pour un autre type et ils sont définis comme tels :

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad \text{et} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

Lorsque  $r_A = r_B = 1$ , la réactivité des deux monomères vis-à-vis d'eux-mêmes et de l'autre est identique et un copolymère statistique possédant une composition identique à celle du milieu de polymérisation sera formé. La polymérisation est alors dite idéale.

Dans le cas où  $r_A \gg 1$  et/ou  $r_B \gg 1$  alors l'un des monomères s'additionnera préférentiellement sur le monomère de même nature chimique, favorisant ainsi la formation d'un homopolymère. Au contraire, si  $r_A$  et/ou  $r_B \ll 1$  alors chaque radical s'additionnera prioritairement sur le monomère de l'autre type : il y a formation d'un copolymère alterné. Enfin, un enchaînement de type bloc sera obtenu lorsque  $r_A = r_B > 1$ .

Dans le cas où A est plus réactif que B, le copolymère formé sera dans un premier temps plus riche en A, mais le milieu s'appauvrissant progressivement en A, le copolymère formé en fin de réaction sera plus riche en B. Ce phénomène que l'on appelle dérive de composition est d'autant plus marqué que le taux de conversion est élevé.

En utilisant l'AEQS et les rapports de réactivité, on peut alors écrire l'équation de MAYO-LEWIS de la manière suivante :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A] r_A [A] + [B]}{[B] r_B [B] + [A]} = \frac{r_A \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_B \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (\text{Eq I.14})$$

Afin de pouvoir déterminer la composition des chaînes en fonction de la composition du milieu réactif, il faut également définir  $f_A$  et  $f_B$  les fractions molaires des monomères A et B dans le mélange et  $F_A$  et  $F_B$  les fractions molaires des monomères A et B dans le copolymère formé à cet instant. Elles s'expriment de la manière suivante :

$$f_A = 1 - f_B = \frac{[A]}{[A] + [B]} \quad (\text{Eq I.15})$$

$$F_A = 1 - F_B = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]} \quad (\text{Eq.16})$$

Alors, l'équation (Eq I.14) permet d'écrire :

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2 f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (\text{Eq I.17})$$

Cette équation permet de tracer la courbe d'incorporation, ou diagramme de composition, qui donne la composition du copolymère en monomère A ( $F_A$ ) lorsque le mélange de monomère possède une composition  $f_A$ . L'allure de la courbe d'incorporation  $F_A = f(f_A)$  dépend des valeurs des rapports de réactivité et plusieurs types de copolymérisations sont possibles selon les valeurs prises par  $r_A$ ,  $r_B$ , ainsi que le produit  $r_A r_B$ .

Le Tableau I. 1 donne des exemples des différentes valeurs prises par le produit  $r_A r_B$  et des types de copolymérisations attendues dans le cas de plusieurs synthèses de copolymères usuels.



**Tableau I. 1 : Exemples de rapports de réactivité de monomères en polymérisation radicalaire et des types de copolymères obtenus pour les valeurs de  $r_A r_B$  données. Tableau issu de Su *et al.* <sup>19</sup>**

Monomère A	$r_A$	Monomère B	$r_B$	$r_A r_B$	Type de copolymérisation attendue
Acide acrylique	0,24	n-Butyl méthacrylate	3,5	0,84	Idéale statistique
	0,25	Styrène	0,15	0,04	Alternée
	8,7	Acétate de vinyle	0,21	1,83	Séquencée
Acrylonitrile	0,86	Acrylamide	0,81	0,70	Idéale statistique
	0,02	Styrène	0,29	0,01	Alternée
	0,11	4-Vinylpyridine	0,41	0,05	Alternée
Allyle acétate	0	Styrène	90	0,00	Alternée
	0,7	Acétate de vinyle	1	0,70	Idéale statistique
	0	Méthacrylate méthyle	23	0,00	Alternée
	0,58	2-vinylpyridine	1,7	0,99	Idéale statistique
Acrylate de méthyle	0,84	Acrylonitrile	1,5	1,26	Idéale statistique
Styrène	42	Acétate de vinyle	0	0,00	Alternée
	90	Ethyle vinyl éther	0	0,00	Alternée

### I.1.2.3. La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

La (co)polymérisation radicalaire offre une grande variété de choix du point de vue des conditions opératoires (choix de l'amorceur, température, choix des monomères) tout en permettant d'obtenir des masses molaires habituellement élevées ( $>50\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Néanmoins, la composition et la structure du copolymère est généralement dépendante de la réactivité des monomères utilisés et il est difficile d'exercer un contrôle précis en matière de composition chimique, d'architecture macromoléculaire, de masses molaires et de dispersité. Des méthodes de contrôle basées sur un équilibre entre des espèces actives et des chaînes macromoléculaires dites « dormantes » ont donc été mises en œuvre dans ce but au cours des dernières décennies. Elles ont pour conséquence de réduire fortement la concentration en radicaux dans le milieu et de favoriser la propagation par rapport à la terminaison. Il existe deux principaux types d'approches pour désactiver de façon réversible les radicaux en croissance :

- La terminaison réversible par couplage des radicaux en croissance avec des radicaux nitroxydes (NMP) ou via des réactions entre radicaux en croissance et halogénures avec des complexes organométalliques (ATRP). Dans le cas de la NMP, le contrôle de la polymérisation repose sur l'équilibre entre l'espèce dormante (alcoxyamine) et une espèce active (macroradical alkyl) (Figure I. 7, a)). L'ATRP est quant à elle basée sur une suite de réactions dites de Kharasch qui sont des oxydoréductions réversibles et utilise généralement des complexes halogénures métalliques (Figure I. 7, b)).
- L'addition-fragmentation réversible par addition des radicaux propageant sur une double liaison C=S (RAFT/MADIX) (Figure I. 7, c)). Les agents soufrés utilisés sont des thiocarbonylthio qui peuvent être des dithiocarbamates, des trithiocarbonates des dithioesters ou en encore des xanthates dans le cas de la MADIX.

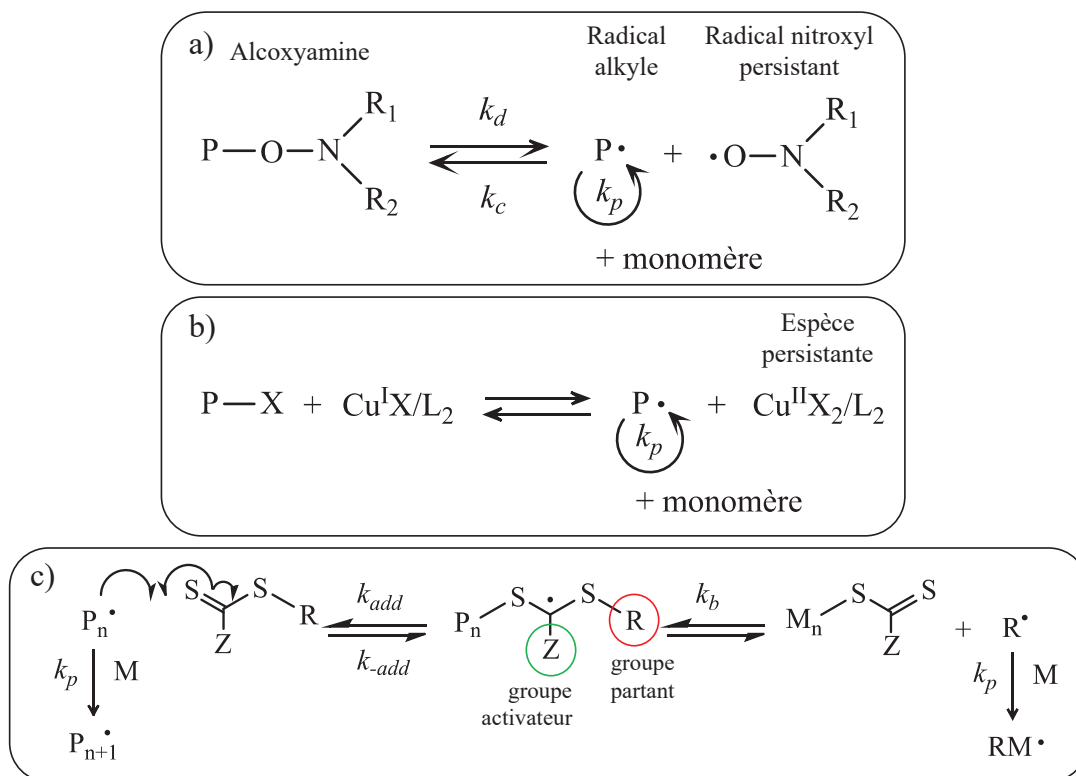


Figure I. 7 : Principe des techniques de polymérisation contrôlées : a) NMP, b) ATRP, c) RAFT/MADIX.

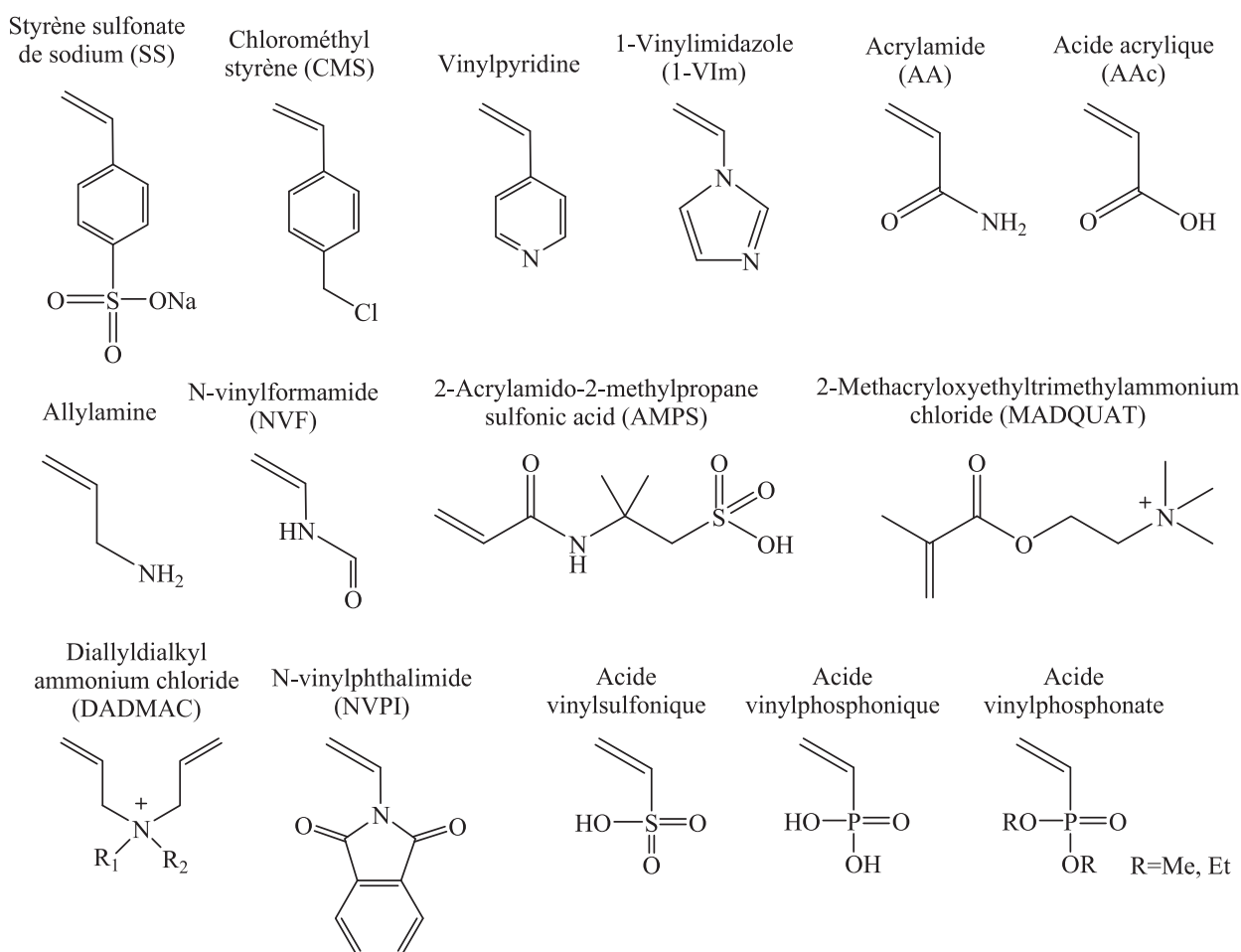
La PRC présente donc de nombreux avantages en termes de choix de monomères et de contrôle des masses molaires, et des dispersités. Cependant, l'obtention de copolymères ioniques réactifs possédant une architecture macromoléculaire spécifique n'étant pas l'objectif premier dans ce projet, nous avons choisi d'utiliser la polymérisation radicalaire classique comme voie de synthèse exclusive.

Nous allons nous intéresser dans la partie suivante à la réactivité des monomères vinyliques ioniques ou ionisables vis-à-vis de la copolymérisation radicalaire afin de synthétiser le polyélectrolyte réactif désiré.

### I.1.3. Synthèse de polyélectrolytes par polymérisation radicalaire

Dans cette partie nous allons détailler les résultats disponibles dans la littérature sur les conditions de synthèse de polyélectrolytes par voie radicalaire et sur les voies de copolymérisation associées, en insistant principalement sur la possibilité d'introduire de manière statistique des fonctions amines pendantes. Nous présenterons ces données par familles de monomères, en détaillant tout d'abord le cas des monomères vinyl aromatiques, puis des monomères acryliques qui sont deux grandes familles de monomères commerciaux. Nous traiterons ensuite le cas des monomères azotés qui peuvent permettre l'obtention de chaînes cationiques mais aussi d'amines pendantes réactives. Enfin nous présenterons le cas d'autres monomères vinyliques possédant des fonctions acide phosphonique, acide sulfonique ou phosphonate.

Les principaux monomères étudiés sont détaillés sur la Figure I. 8.



**Figure I. 8 : Monomères vinyliques classiques utilisés pour la synthèse de polyélectrolytes anioniques et cationiques.**

L'acrylamide (AA) est un monomère acrylique, cependant, son utilisation sera aussi décrite pour la synthèse indirecte de la poly(vinylamine) via la réaction de Hofmann (I.1.3.3.c), page 40).

I.1.3.1. Synthèse de polyélectrolytes à partir de monomères vinyl-aromatiques ioniques ou ionisables

Au sein de ce groupe, nous nous intéresserons principalement à la polymérisation du styrène sulfonate de sodium (SS) qui est l'un des monomères les plus courants pour obtenir des polyanions, même si ceux-ci peuvent également être obtenus à partir de la sulfonation du polystyrène (PS).

La polymérisation du chlorométhyle styrène (CMS) sera également présentée car sa réactivité permet d'envisager de nombreuses voies de post modification (directe ou après transformation en amine ou en azoture). Le CMS est également un intermédiaire courant pour former des polycations principalement par quaternisation avec une amine tertiaire.

Nous compterons également dans cette famille la vinylpyridine qui permet d'obtenir des polycations de type pyridinium (éventuellement via une quaternisation de l'amine). Nous mentionnerons également le cas de la vinylaniline dont la réactivité de l'amine associée est attrayante pour une étape de post modification.

a) Synthèse du poly(styrène sulfonate) (PSS)

Il existe deux méthodes d'obtention du poly(styrène sulfonate) : en deux étapes, par sulfonation d'un polystyrène préformé ou en une seule étape à partir de la polymérisation radicalaire du styrène sulfonate.

- En deux étapes : polymérisation du styrène suivie par une sulfonation

Il est possible d'obtenir du poly(styrène sulfonate) grâce à une étape de post-sulfonation du polystyrène (PS). La synthèse du PSS est réalisée grâce à cette méthode à l'échelle industrielle. Cette technique trouve son intérêt dans la possibilité d'exercer un relatif contrôle sur la dispersité ( $\mathcal{D} = M_w/M_n < 1,4$ )<sup>20</sup> tout en conservant des masses molaires élevées ( $M_w > 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ) qu'il est possible d'atteindre avec la modification d'un PS de haute masse molaire.<sup>21</sup>

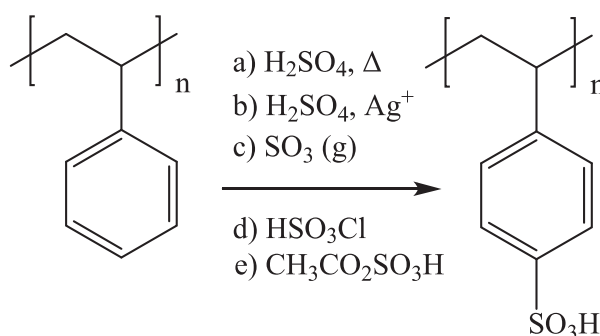


Figure I. 9 : Différents réactifs utilisés pour la sulfonation du PS. Extrait de Coughlin *et al.*<sup>21</sup>

Comme le résume la Figure I. 9, il existe une large variété de méthodes de sulfonation du PS. La post-fonctionnalisation peut être réalisée via un traitement à a) l'acide sulfurique, b) l'acide sulfurique concentré en présence d'un catalyseur, c) le trioxyde de soufre, d) l'acide chlorosulfonique ou e) sulfate d'acétyle.<sup>22</sup>

Les méthodes de sulfonation de PS peuvent comporter des risques de dégradation du polymère lors du traitement chimique. A titre d'exemple, il a été montré que l'ajout d'acide sulfurique fumant, qui est une méthode dite « dure », mène à la dégradation de la chaîne polymère. Ces dégradations peuvent intervenir via différents processus comme l'oxydation puis la rupture de chaînes ou encore la réticulation via des sulfoxydes.<sup>23</sup> Les méthodes dures (acide sulfurique concentrée, 90°C) mènent à des meilleurs taux de sulfonations (100%) alors que les méthodes « douces » produisent souvent des sulfonations incomplètes (91%).<sup>24</sup> Une étude plus récente démontre une sulfonation complète de chaînes PS sans dégradation.<sup>21</sup> Cependant les mesures effectuées sur le produit final révèlent que 6% des fonctions sulfonates générées sont situées en position ortho, contre 94% en para.

- Par polymérisation du styrène sulfonate

Le PSS est plus communément préparé par polymérisation radicalaire du monomère styrène sulfonate de sodium (SS,  $C_8H_7NaO_3S$ ) en milieu aqueux à 65°C en présence de persulfate de potassium (KPS). Le PSS obtenu possède une dispersité élevée pouvant excéder 2 et des masses molaires de l'ordre de  $10^5$ - $10^6$  g.mol<sup>-1</sup>.<sup>23</sup> Des protocoles de synthèse de l'homopolymère ou de copolymères par NMP dans l'eau ont été mis au point pour obtenir des gammes de masses molaires étendues (de 8000 à 900 000 g.mol<sup>-1</sup>) en maintenant des dispersités comprises entre 1,11 et 1,84 selon les conditions de synthèse.<sup>25,26</sup> Sa production en RAFT est aussi possible dans l'eau et mène à une dispersité faible de 1,1 mais avec des masses molaires elles aussi plus faibles de l'ordre de  $M_w \sim 10^4$ . La synthèse du PSS ou de copolymères par ATRP en milieu aqueux montre les mêmes difficultés à obtenir à la fois une faible valeur de  $\bar{D}$  et des masses molaires supérieures à 50 kg.mol<sup>-1</sup>.<sup>27</sup> Comme pour la majorité des monomères ioniques, la polymérisation du SS doit se faire en milieu aqueux. Cependant, l'utilisation d'autres mélanges de solvants de type eau/méthanol,<sup>28</sup> eau/polyéthylène glycol<sup>27</sup> ou eau/pyridine<sup>29</sup> est décrite dans la littérature pour permettre un meilleur contrôle de la réaction en terme de  $M_w$  et de  $\bar{D}$ . L'amorceur classiquement utilisé pour ce type de synthèse est le KPS. Balding *et al.*<sup>23</sup> ont récemment étudié la synthèse par ATRP du PSS en milieu aqueux et ont obtenu des masses molaires élevées ( $>10^5$  g.mol<sup>-1</sup>) et une dispersité faible ( $\bar{D} < 1,3$ ).

- b) Polymérisation de la vinylniline

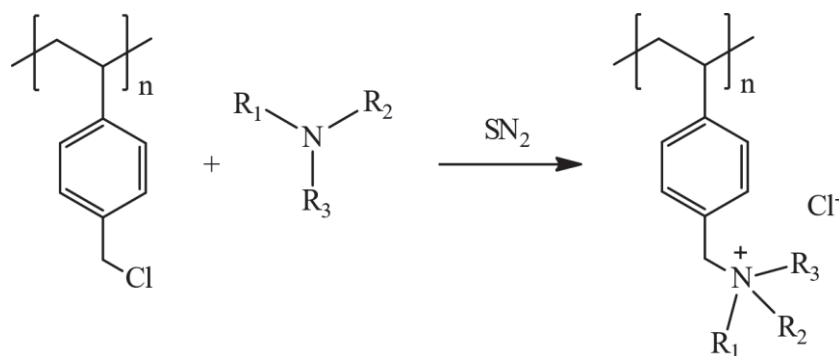
Les amines sont connues pour être des inhibiteurs de polymérisation radicalaire ce qui les rend difficile à polymériser et explique le nombre limité de publications à ce sujet. La première synthèse de poly(vinyl aniline) (ou poly(4-aminostyrène), PVA) par polymérisation radicalaire a été rapportée par Kotlarchik *et al.*<sup>30</sup> en 1975. Dans cette communication très succincte, ils décrivaient la synthèse de la poly(4-vinylniline) dans l'eau, en présence d'AIBN à 50°C, sous atmosphère inerte mais sans donner aucune information sur la caractérisation du polymère.

En 2008, Xu *et al.*<sup>31</sup> ont synthétisé un copolymère à base de 4-vinylniline et de pentafluorostyrène dans le THF à 70-80°C en présence d'AIBN et ont obtenu un taux de conversion de 97%. Néanmoins, la composition chimique et la masse molaire de ce copolymère n'ont pas fait l'objet d'une

caractérisation. Dans un article plus récent, Rebelo *et al.*<sup>32</sup> ont modifié chimiquement une cellulose bactérienne par de la poly(4-vinylaniline) en utilisant la technique de *grafting from* couplée à de l'ATRP dans le DMF. La post-fonctionnalisation de la cellulose modifiée par une poly(aniline) (PANI) a conduit à la formation d'un composite bicouche et ne leur a pas permis d'évaluer les masses molaires obtenues.

c) Polymérisation du chlorométhyle styrène et sa post-fonctionnalisation

Le chlorométhyle styrène (CMS, aussi appelé vinylbenzyl chloride [VBC]) est un monomère vinyle aromatique fonctionnel qui revêt une importance majeure de par sa réactivité. En effet, la fonction chlorure de benzyle peut être modifiée chimiquement par des réactions de substitutions nucléophiles de type  $SN_2$  pouvant mener à une large variété de monomères et de polymères fonctionnels. Les groupements nucléophiles susceptibles de réagir de cette manière sont les amines (N-alkylation), les phosphines ou encore les alcools. Le cas qui nous intéresse est la substitution nucléophile par des amines mono ou multivalentes pour aboutir à une polyamine (Figure I. 10).



**Figure I. 10 : Réaction de post fonctionnalisation du PCMS par une amine.**

Le CMS peut être copolymérisé avec de nombreux autres monomères parmi lesquels le SS qui est l'un des monomères au centre de l'attention dans ce projet. Koromilas *et al.*<sup>33</sup> ont étudié la copolymérisation radicalaire du CMS et du SS (DMSO ou DMF/H<sub>2</sub>O à 80°C, 24h) et ont ensuite quaternisé les copolymères obtenus par la triéthylamine ou la N,N-dimethylhexadecylamine.

Des difficultés d'obtention des unités quaternisées ont été observées à cause de l'hydrolyse prématurée des groupes chlorométhyles liée à la présence d'eau, combinée à la haute température de la polymérisation et au caractère fortement hygroscopique du comonomère SS. En effet, le signal caractéristique des CH<sub>2</sub>-Cl à 4,7 ppm disparaît au profit d'un pic à 4,5 ppm attribué à l'unité hydrolysée CH<sub>2</sub>-OH sur les spectres RMN <sup>1</sup>H de la série P(SSNax-co-VBC) (Figure I. 11).

Les auteurs ont donc conclu que l'obtention du copolymère quaternisé est plus simple si la N-alkylation est effectuée sur le monomère avant polymérisation afin d'éviter ce phénomène parasite.

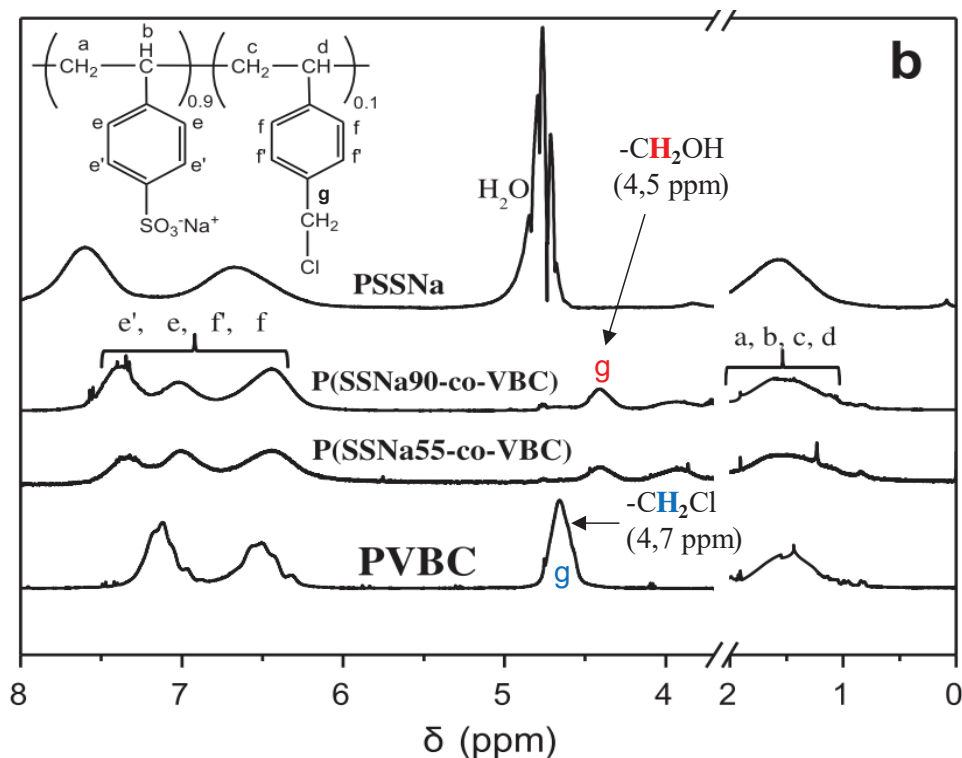


Figure I. 11 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  des copolymères P(SSNax-co-VBC) dans le DMSO- $\text{d}_6$  et du SS dans le  $\text{D}_2\text{O}$ .

Figure adapté de Koromilas *et al.*<sup>33</sup>

En 1991 Verrier-Charleux *et al.*<sup>34</sup> ont décrit l'obtention de latex réticulés avec le divinylbenzène (DVB) par polymérisation radicalaire en émulsion du CMS sur la gamme de température 50-65°C. Le PCMS obtenu (taux de conversion de 98%) a ensuite été fonctionnalisé en présence d'une solution aqueuse de triéthylamine afin d'obtenir le poly(vinylbenzyl triethyl ammonium chloride). Néanmoins, il a été observé par RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  que l'étape de polymérisation en milieu aqueux entraînait l'hydrolyse d'une partie non négligeable des fonctions chlorométhyles (6-25%) en leurs dérivé hydroxyméthyles ce qui a limité le taux de cationisation obtenu après le traitement par la solution de triéthylamine.

Le PCMS peut aussi être synthétisé par NMP, la polymérisation, se faisant typiquement en masse (le CMS est liquide), à 125°C, sous argon, en présence d'AIBN.<sup>35</sup> Les auteurs ont ensuite utilisé le PCMS-TEMPO obtenu comme macroamorceur pour copolymériser du styrène. Ils indiquent une dispersité de 1,44 et un  $M_n$  de 26 100  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour l'homopolymère PCMS et des valeurs de  $M_n$  plus élevées pour les copolymères à blocs PCMS-*b*-PS finaux ( $M_n > 151\,700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{D} = 1,8-1,85$ ). L'hydrolyse des fonctions CMS dans ces conditions n'a cependant pas observée.

Le principal écueil de la fonctionnalisation du PCMS par des amines semble donc résider dans l'instabilité des fonctions  $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ . Celle-ci se traduit par leur hydrolyse en milieu aqueux ou en présence d'eau à une température relativement élevée généralement requise pour amorcer la polymérisation.

d) Polymérisation de la vinylpyridine et sa post-modification

Il s'agit d'un autre monomère vinylique faiblement basique très versatile de la classe des hétérocycles possédant trois isomères : la 2, 3 ou 4 vinylpyridine, selon la position du groupement vinylique sur le cycle aromatique. L'atome d'azote du cycle possède une haute réactivité chimique du fait de son caractère faiblement basique et nucléophile lui permettant d'être facilement quaternisé via l'attaque nucléophile d'un halogénure d'alkyle (Figure I. 12). Cette réactivité permet une large variété de fonctionnalisations.<sup>36</sup>

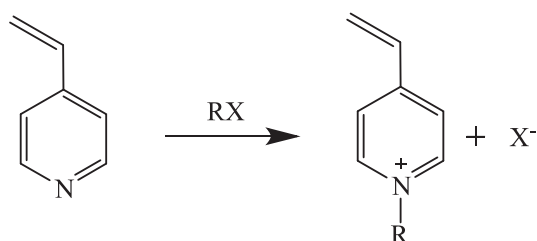


Figure I. 12 : Quaternisation de la 4-vinylpyridine par un halogénure d'alkyle (RX).

La poly(vinylpyridine) (VP) peut être synthétisée par polymérisation anionique ou radicalaire (généralement en suspension ou en émulsion) à la manière du poly(styrène).<sup>37</sup> La polymérisation anionique est aussi extrêmement efficace alors que la voie cationique est rendue impossible par la désactivation des amorceurs cationiques par la pyridine, qui est basique.<sup>38</sup> La polymérisation radicalaire de la 4-VP se fait spontanément si le monomère se trouve sous sa forme protonée ou quaternisée.<sup>39</sup> Cela est dû à la formation d'un zwitterion stabilisé par résonance à partir des sels de 4-VP (Figure I. 13).<sup>40</sup> Cependant, la protonation du 4-VP avec des acides faiblement nucléophiles (acide nitrique, acide hydrochlorique, acide trifluoroacétique) ne mène pas à la formation du zwitterion.

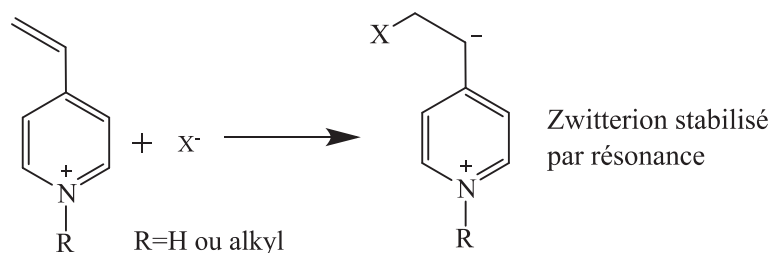


Figure I. 13 : Formation du zwitterion stabilisé par résonance menant à la polymérisation du 4-VP.

La polymérisation radicalaire conventionnelle du 4-VP se fait typiquement en milieu aqueux en présence d'acide et d'un amorceur azoïque pour obtenir des masses molaires de 10-50 kg.mol<sup>-1</sup> (M<sub>n</sub>).<sup>39</sup> La littérature récente se focalise particulièrement sur les méthodes de synthèse contrôlées (ATRP, NMP, RAFT) qui permettent d'obtenir facilement des copolymères à blocs trouvant un intérêt majeur dans leur capacité d'auto-assemblage.<sup>36,41</sup>

I.1.3.2. La polymérisation des monomères acryliques

Afin d'obtenir un polyanion la solution la plus simple et la plus courante consiste à employer l'acide acrylique (AAc) ou l'acide méthacrylique (AMA). Cependant, un autre monomère commercial sulfoné



est aussi très couramment utilisé : le 2-Acrylamido-2-méthylpropane sulfonic acid (AMPS). Pour la synthèse de polycations, le monomère le plus couramment employé est le [2-(Méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium chloride (MADQUAT) (Figure I. 8, page 30). Enfin, la famille des acrylates comporte deux comonomères réactifs souvent utilisés en vue d'une étape de post-modification : le chlorure d'acryloyle qui permet de former facilement divers ester et amide, ainsi que le glycidyl acrylate.

La (co)polymérisation de l'acide acrylique se fait principalement par polymérisation radicalaire.<sup>42,43</sup> Elle est connue pour dépendre grandement du pH ainsi que de la concentration en monomère, et donc de la force ionique. Rintoul *et al.*<sup>44</sup> ont confirmé que dans le cas de la copolymérisation de l'acrylamide (AA) ( $r_A$ ) avec l'AAc ( $r_B$ ) les rapports de réactivité variaient respectivement de 0,54 à 3,04 et de 1,48 à 0,32 pour des pH allant de 1,8 à 12. Les auteurs ont noté que  $r_A = r_B$  à  $pH \sim pK_{a_{AAc}} = 4,25$ , et ont expliqué la diminution de  $r_B$  par une diminution de  $k_{BB}$  entraînée par l'augmentation des répulsions électrostatiques entre les unités acrylates et la chaîne polymère totalement ionisée. L'ajout de sel (typiquement NaCl) peut néanmoins permettre d'écranter ces interactions électrostatiques et donc d'augmenter l'incorporation de AAc. La force ionique influe donc largement sur la cinétique de copolymérisation de systèmes ioniques dans l'eau.<sup>45</sup> La diminution de la mobilité des chaînes liée aux répulsions électrostatiques entraîne ainsi une diminution de la vitesse de polymérisation.

Plusieurs équipes ont étudié la copolymérisation de l'acrylamide avec plusieurs monomères ioniques, dont le MADQUAT, le SS, l'AAc ou encore l'AMPS. Les rapports de réactivité de ces monomères sont répertoriés dans le Tableau I. 2.

**Tableau I. 2 : Rapports de réactivité pour la copolymérisation de l'acrylamide avec différents monomères ioniques.**

Monomère A	$r_A$	Monomère B	$r_B$	$r_A r_B$	Référence
Acrylamide	0,085	Styrène Sulfonate	2,00	0,17	Sünbül <i>et al.</i> <sup>46</sup>
	0,25	MADQUAT	1,71	0,43	Tanaka <i>et al.</i> <sup>47</sup>
	1,33	Acide Acrylique	0,23	0,31	Riahinezhad <i>et al.</i> <sup>45</sup>
	1,05	AMPS	0,42	0,44	Travas-Sejdic <i>et al.</i> <sup>48</sup>

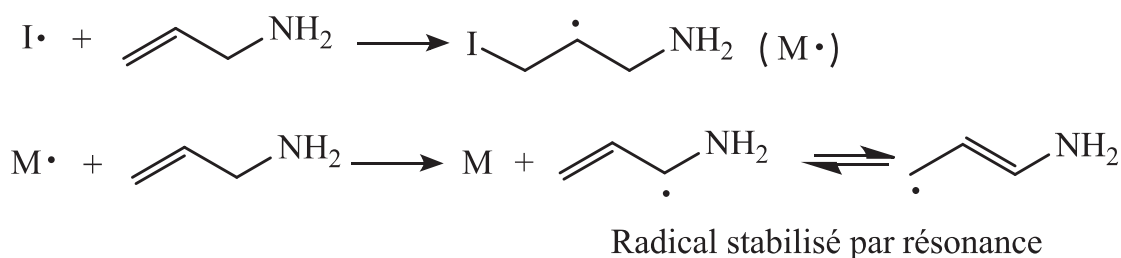
### I.1.3.3. Polymérisation des amines vinyliques et allyliques

La très grande majorité des polyélectrolytes cationiques est obtenu à partir de monomère azotés protonés ou quaternisés. L'incorporation de fonctions amines primaires peut aussi conférer au polymère une très bonne réactivité en vue d'une étape de post-modification. Toutefois, l'amine est particulièrement susceptible de provoquer des réactions de transfert en polymérisation radicalaire, ce

qui rend les monomères aminés difficiles à polymériser. L'obtention de polyamines est donc généralement permise via l'utilisation de monomères quaternisés ou possédant des amines sous des formes protégées comme le N-vinyl formamide (NVF), l'acrylamide (AA), le N vinyl-phthalimide (NVPI). Les principaux monomères pouvant ainsi être utilisés directement en polymérisation radicalaire sont l'allylamine, le diallyldiméthylammonium chloride (DADMAC) et le vinylimidazole.

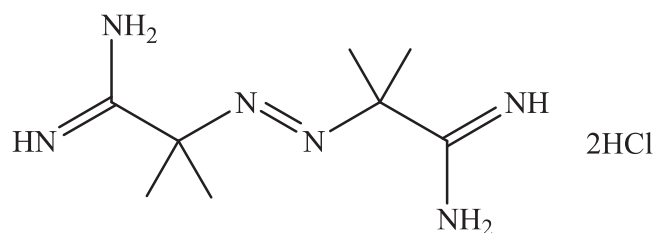
a) Polymérisation radicalaire des allylamines

La poly(allylamine) (PAH) est un polycation disponible commercialement et dont le pKa effectif est estimé à 8,5-9,5.<sup>49,50</sup> En 1959, Laible *et al.*<sup>51</sup> ont décrit la tendance des chaînes de poly(allylamine) en croissance à effectuer des réactions de terminaison appelées « transferts de chaîne dégradants ». Ce phénomène est lié à la stabilisation par résonance du radical allyle, la présence de la fonction amine étant un facteur aggravant. Lors du transfert, un atome d'hydrogène est arraché au monomère allylique menant ainsi à une étape de terminaison entre l'hydrogène allylique le macro-radical en croissance M• (Figure I. 14). Les radicaux allyles formés sont stabilisés par résonance et sont donc moins actifs vis-à-vis de l'amorçage d'une nouvelle chaîne et la polymérisation requiert l'utilisation d'un large excès d'amorceur, menant généralement à l'obtention de masses molaires faibles.



**Figure I. 14 : Transfert de chaîne dégradant entre le monomère allylique et l'amorceur.**

Certains brevets<sup>52,53,54</sup> et publications<sup>55,56</sup> décrivent la synthèse de la poly(allylamine) via l'utilisation du monomère sous forme de sel inorganique (hydrochloride, sulfate ou phosphate). La polymérisation, qui est effectuée dans un solvant polaire à 50°C, est amorcée par un composé diazo cationique de type V-50 (2,2'-azobis(2-méthylpropionamidine) hydrochloride) (Figure I. 15).<sup>56,55</sup> Les PAH obtenues possèdent des masses molaires de l'ordre de 4200-7900 g.mol<sup>-1</sup>. La raison supposée du succès de ce procédé est que les fonctions amines du monomère et l'amorceur sont positivement chargées dans le système, permettant de réduire le transfert de chaîne dégradant.



**Figure I. 15 : Structure chimique de l'amorceur radicalaire 2,2'-azobis(2-méthylpropionamidine) hydrochloride (V50) ou AAPH.**

En 1957, Butler *et al.*<sup>57</sup> ont étudié la synthèse du poly(diallyldiméthylammonium chloride) (PDADMAC) par cyclopolymérisation radicalaire dans l'eau à 60-70°C durant 48 à 72h (Figure I. 16).

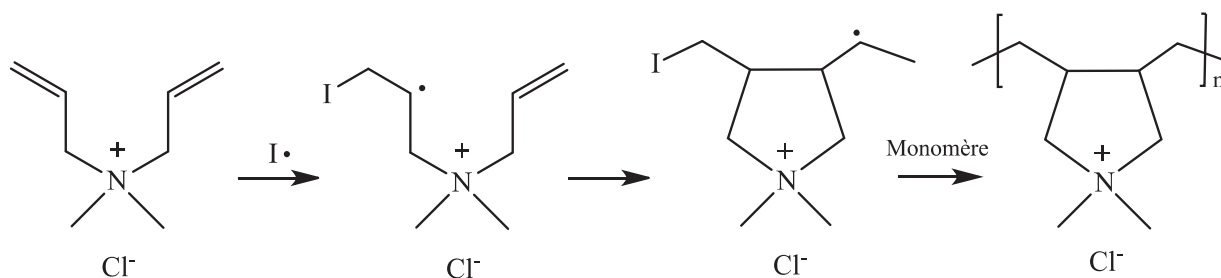


Figure I. 16 : Cyclopolymérisation du DADMAC en PDADMAC.

Ce polyélectrolyte linéaire cationique et hydrosoluble est actuellement l'un des plus étudiés dans la littérature, en plus de trouver de nombreuses applications dans le domaine industriel. Il est cependant difficile d'obtenir des hautes masses molaires ( $>15\ 000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) du fait de la répulsion des charges électrostatiques dans le milieu.<sup>58, 59</sup> Il est néanmoins possible d'écranter les répulsions électrostatiques en augmentant la force ionique avec l'ajout de sels de type NaCl, NaBr ou chlorure tetraméthylammonium.<sup>60</sup> Enfin, la fonctionnalisation du monomère peut se faire par alkylation d'une amine primaire ou secondaire avec un halogénure d'allyle (Figure I. 17).<sup>61</sup> Cette approche confère une grande versatilité à l'utilisation de ce type de monomère pour la (co)polymérisation radicalaire.

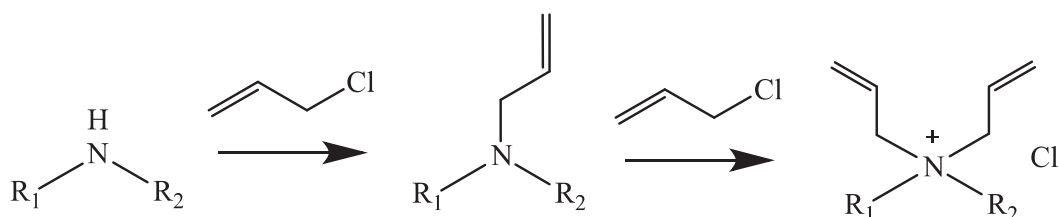


Figure I. 17 : Fonctionnalisation d'un monomère diallylammonium par alkylation d'une amine secondaire

Dans leur revue, Jaeger *et al.*<sup>58</sup> font état des nombreux copolymères préparés avec le DADMAC pour l'obtention de polyélectrolytes. Entre autres chose, le DADMAC copolymérise de manière statistique non idéale avec l'acrylamide en phase aqueuse entre 35 et 55°C ( $r_{\text{DADMAC}} = 0,1 - 0,6$  et  $r_{\text{AA}} = 6 - 7$ ) et les auteurs rapportent une faible conversion de 8-10%.<sup>60</sup> Il copolymérise néanmoins de manière statistique idéale avec le N-méthyl-N-vinylacetamide (NMVA) et ses dérivés en solution aqueuse ( $M_w=107\ 000-201\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $D=1,45-1,62$ )<sup>62</sup> et avec le SS, l'acide acrylique et l'AMPS ( $M_w=15\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).<sup>63</sup>

#### b) Polymérisation du vinylimidazole

Le vinylimidazole (VIm) est très utilisé, notamment dans le domaine des PILs, pour sa capacité à former des espèces polycationiques.<sup>64</sup> En effet, sa structure chimique est composée d'un hétérocycle contenant deux atomes d'azotes pouvant être protonés ou quaternisés. Le poly(vinylimidazole) (PVIm) peut être produit par polymérisation radicalaire conventionnelle dans l'eau ou le DMF avec des masses molaires de l'ordre  $M_w=10^4-10^5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>65,66</sup> Le choix de l'isomère à une forte influence sur les

propriétés finales du matériau. La polymérisation de l'isomère 1-VIm (1-N-Vinylimidazole) étant la plus largement répandue pour la synthèse de matériaux (Figure I. 18).

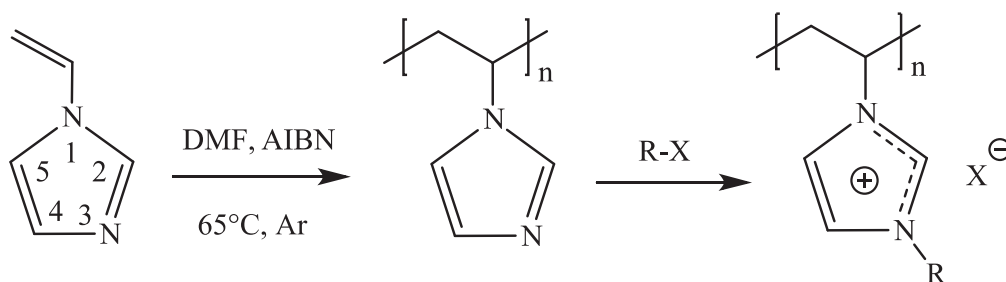


Figure I. 18 : Polymérisation du 1-VIm suivie d'une étape de N-alkylation par un halogénoalcane.

La polymérisation du 1-N-Vinylimidazole possède un comportement cinétique atypique.<sup>65</sup> Une dépendance d'ordre zéro par rapport au monomère a été observée à hautes concentrations en VIm, c'est à dire que la concentration en monomère varie linéairement avec le temps. La cause est la présence d'une réaction d'addition dégradante entre le radical en propagation et le monomère menant à une autoaccélération de la polymérisation.<sup>67</sup> Cette réaction a lieu lors de l'addition du radical en propagation sur la position 2 du cycle, menant à la formation d'un radical stabilisé par résonance (Figure I. 19).

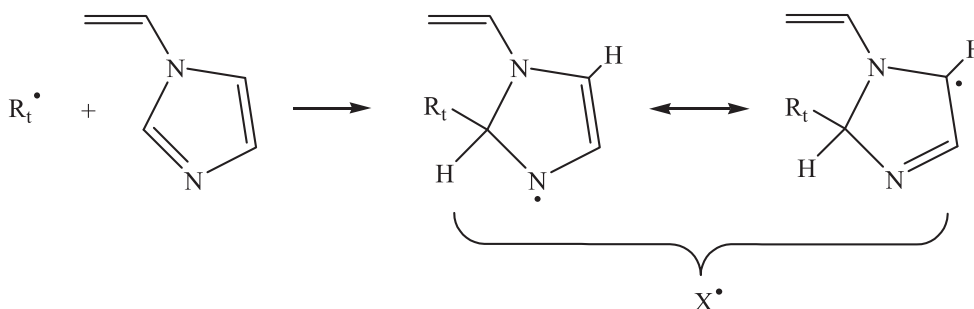


Figure I. 19 : Formation d'un radical stabilisé par résonance via l'addition dégradante du radical propageant vers la position 2 du cycle NVI.<sup>65</sup>

Ce phénomène favorise les réactions de terminaison ainsi que la formation d'un radical moins réactif et donc l'obtention de masses molaires faibles.

Bramford et Schofield<sup>68</sup> ont aussi montré la grande influence du pH sur la réaction de polymérisation radicalaire du 1-vinylimidazole : les degrés de polymérisation augmentent lorsque le pH diminue (Tableau I. 3).

Tableau I. 3 : Evolution du degré de polymérisation du poly(1-vinylimidazole) en fonction du pH. Adapté de Bramford et Schofield.<sup>68</sup>

pH	$\overline{DP}_n$
0,8	2518
4,5	1888
7,8	891

L'augmentation de la longueur des chaînes à pH acide peut s'expliquer par la protonation du monomère VIm ( $pK_a=6,3$ ) qui ne permet pas une stabilisation du radical formé par résonance (Figure I. 19).<sup>65</sup> Cette théorie de la formation du radical stabilisé a été remise en cause par Chapiro<sup>69</sup> qui explique l'autoaccélération par l'effet du solvant sur le monomère via la formation de complexes monomère-solvant.

Dréan *et al.*<sup>70</sup> ont utilisé le VIm pour former des copolymères avec le N-vinylacétamide (NVA) et le N-méthyl vinylacetamide (NMVA) par polymérisation radicalaire. Les rapports de réactivité ( $r_{NVA/VIm}=0,35$  ;  $r_{VIm/NVA}=0,74$  et  $r_{NMVA/VIm}=0,27$  ;  $r_{VIm/NMVA}=1,84$ ) montrent que la réactivité des monomères est la suivante  $VIm > NVA > NMVA$ . Les copolymères de type statistique obtenus sont donc plus riches en VIm par rapport à la composition du mélange et peuvent ensuite être hydrolysés en unités vinylamine ou N-méthyl vinylamine pour obtenir des polyélectrolytes cationiques.

c) Méthode de synthèse indirecte des polyamines : cas de la poly(vinylamine)

La poly(vinylamine) (PVAm) dont la synthèse à l'échelle industrielle a longtemps été un défi, possède la plus grande densité d'amines pendantes primaires parmi les polymères vinyliques.<sup>71</sup> La difficulté de polymériser la vinylamine provient de sa capacité à se convertir en son imine correspondante via un équilibre tautomérique défavorable.<sup>72</sup>

A ce titre, la vinylamine est un monomère thermodynamiquement instable, ce qui rend la synthèse directe de la poly(vinylamine) impossible par polymérisation radicalaire. Il est ainsi nécessaire de recourir à des monomères précurseurs polymérisables qui permettront d'obtenir une polyamine sous forme protégée.<sup>73</sup> Une étape de déprotection permet ensuite d'obtenir la PVAm dont les différentes voies de synthèse indirecte sont données sur la Figure I. 20. Elles seront détaillées dans la suite de cette partie.

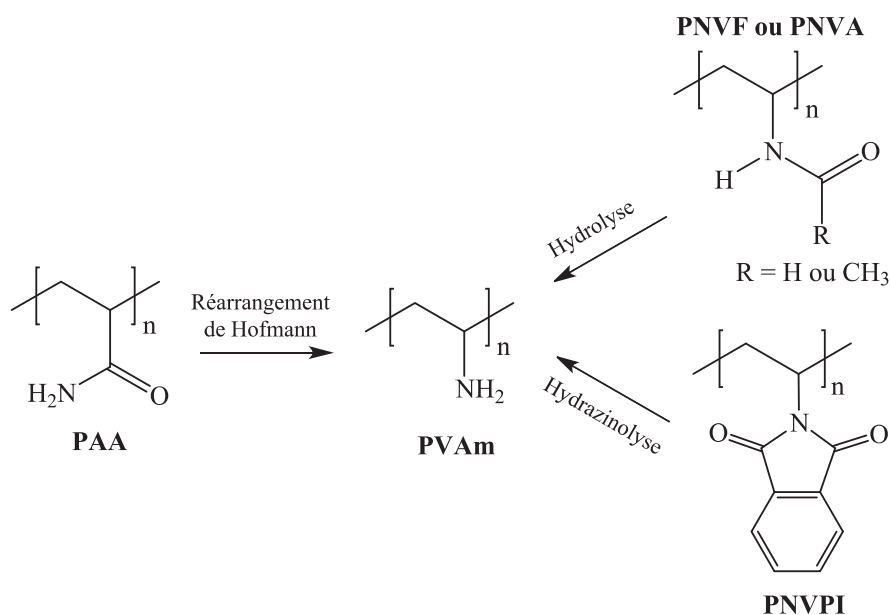


Figure I. 20 : Différentes voies de synthèse indirectes de la PVAm par déprotection. D'après Dréan *et al.*<sup>70</sup>

- Polymérisation du N-vinylphthalimide et déprotection par hydrazinolyse

Il est possible d'obtenir la PVAm via la polymérisation N-vinylphthalimide (NVPI) suivie d'une hydrazinolyse (Figure I. 21) :

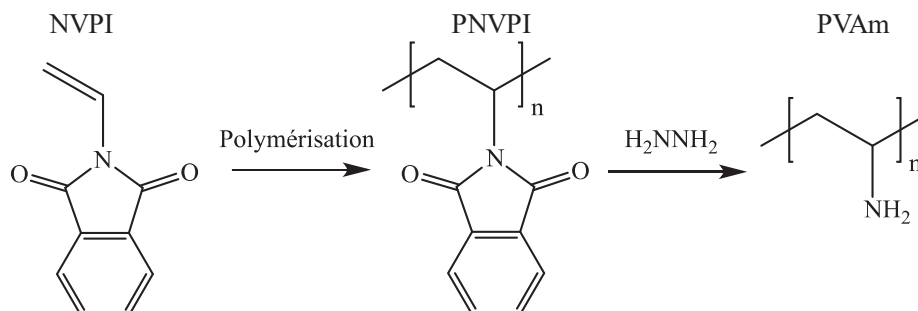


Figure I. 21 : Synthèse du PVAm via la polymérisation du NVPI suivi par une étape d'hydrazinolyse.

La polymérisation se fait typiquement par voie radicalaire conventionnelle<sup>38</sup> ou par RAFT<sup>74</sup> dans le DMF, à 60°C durant 24h sous atmosphère inerte. La déprotection se fait ensuite en présence d'hydrazine et de dioxane dans le méthanol pendant 4h. Maki *et al.*<sup>74</sup> ont obtenu des rendements de polymérisation de 80% en RAFT avec un produit final après hydrazinolyse identifié comme étant la PVAm ( $M_n=4100-13\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\bar{D}=1,29-1,38$ ). Le produit, obtenu avec un rendement de 60%, est soluble dans l'eau et présente une hydrolyse totale des fonctions NVPI en RMN <sup>1</sup>H. Le principal inconvénient de cette méthode réside dans le prix relativement élevé du monomère NVPI.

- Via l'hydrolyse du poly(N-vinylformamide) ou des poly(N-vinylalkylamides)

La synthèse de la PVAm se fait aujourd'hui à l'échelle industrielle par le biais de la polymérisation radicalaire du N-vinylformamide (NVF) ou de N-vinylacétamide (NVA) avec des masses molaires de l'ordre de  $M_w=10^5-10^6\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\bar{D}=2,2-3,4$ . Une hydrolyse acide ou basique permet ensuite d'obtenir l'amine primaire désirée (Figure I. 22).<sup>75</sup>

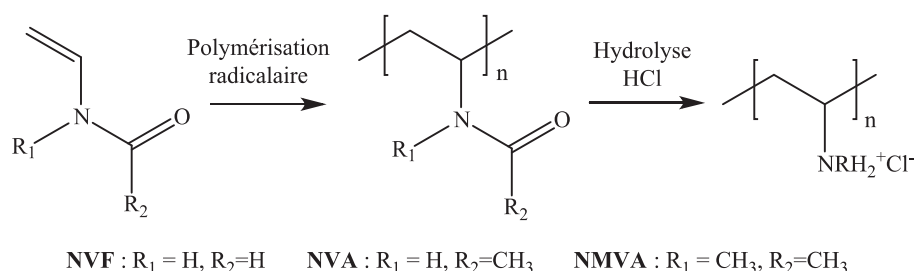
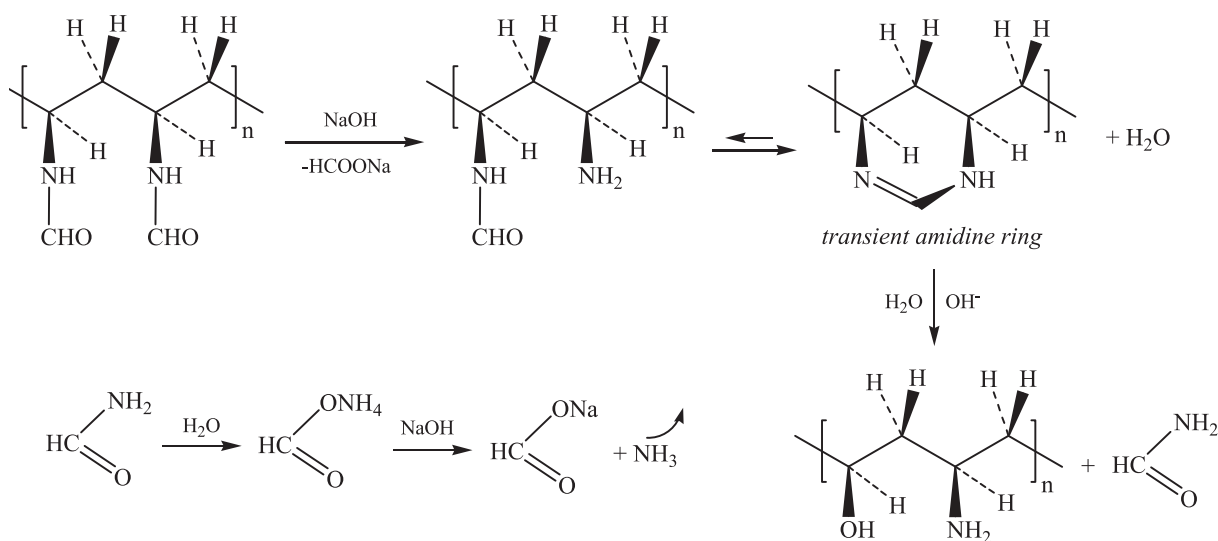


Figure I. 22 : Synthèse de PVAm via la polymérisation des dérivés du NVF suivie de leur hydrolyse acide.

Pour le NVF, le rendement de cette hydrolyse ne peut atteindre 100% que dans le cas d'une hydrolyse basique. Dans le cas d'une hydrolyse acide, les charges positives viennent à se repousser, empêchant un rendement d'hydrolyse supérieur à 80%.<sup>71,76</sup> Cependant Witek *et al.*<sup>77</sup> ont montré que même dans le cas d'une hydrolyse basique, l'intégralité des fonctions NVF ne sont pas transformées en amines et qu'il se forme jusqu'à 43 mol.% de fonctions vinylalcool détectées à 64-73 ppm en RMN <sup>13</sup>C.

Celles-ci sont le résultat de l'hydrolyse totale du formamide qui, via la formation d'un intermédiaire cyclique « *transient amidine ring* », libère de l'ammoniac ainsi que du formiate de sodium (Figure I. 23).

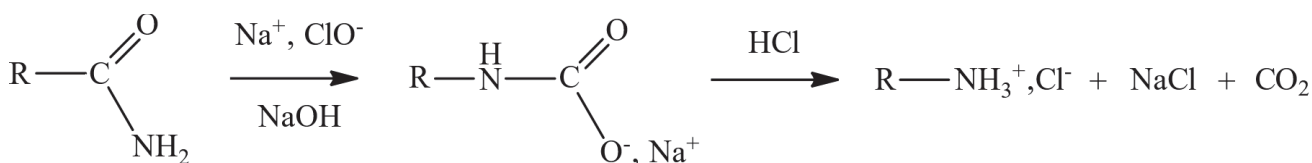


**Figure I. 23 : Mécanisme de l'hydrolyse basique du poly(N-vinylformamide). D'après Witek *et al.*<sup>77</sup>**

L'inconvénient majeur de cette méthode est que le NVF n'est pas capable de copolymériser de manière satisfaisante avec des comonomères tels que les dérivés du styrène.<sup>76</sup>

- Synthèse de PVAm par la réaction de Hofmann sur le poly(acrylamide)

En 1976 Tanaka *et al.*<sup>78</sup> ont été les premiers à obtenir de la PVAm par réarrangement de Hofmann avec un rendement satisfaisant (96% de fonctions amines). La réaction a été réalisée dans l'eau en présence d'hypochlorite de sodium (NaOCl) et en milieu fortement basique pour former un carbamate. Ensuite, une seconde étape d'hydrolyse par l'acide chlorhydrique a permis de former l'ammonium correspondant (Figure I. 24).



**Figure I. 24 : Equation bilan de la réaction de Hofmann.**

Leur étude a montré que la conversion en amine maximale est atteinte lorsqu'un léger excès de NaOCl est ajouté ( $\alpha = [\text{NaOCl}]/[\text{CONH}_2] = 1,01$ ) à basse température (-5 à -10°C). Dans une publication ultérieure, les mêmes auteurs ont décrit l'influence de la température, de la concentration en NaOCl et en soude dans le milieu réactionnel sur les degrés d'amination, et sur le degré de polymérisation (Tableau I. 4).<sup>79</sup>

**Tableau I. 4 : Comparaison entre les caractéristiques du polymère avant et après la réaction de Hofmann. Adapté de El Achari *et al.*<sup>80</sup>**

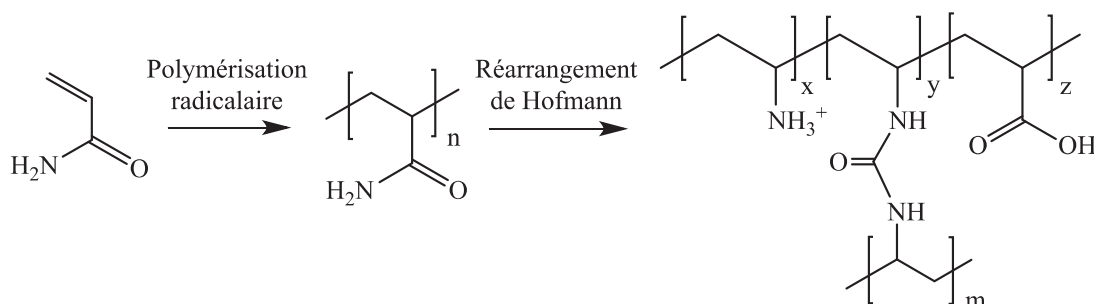
Tanaka <i>et al.</i> <sup>79</sup>			El Achari <i>et al.</i> <sup>80</sup>		
[ $\eta$ ] et (DP <sub>n</sub> ) du PAA initial	$\alpha$	[ $\eta$ ] et (DP <sub>n</sub> ) de la PVAm final	[ $\eta$ ] et (DP <sub>n</sub> ) du PAA initial	$\alpha$	[ $\eta$ ] et (DP <sub>n</sub> ) de la PVAm final
4,1 (7400)	0,95	3,1 (5000)	1,2 (1200)	0,9	1,2 (1650)
4,1 (7400)	1,0	2,1 (3300)	1,0 (850)	1,0	0,9 (1200)
4,1 (7400)	1,1	1,1 (860)	1,0 (850)	1,1	0,6 (800)

Avec : [ $\eta$ ] la viscosité intrinsèque des polymères exprimée en dL.g<sup>-1</sup>.

$$\alpha = [\text{NaOCl}]/[\text{CONH}_2].$$

Les auteurs observent une nette diminution de la viscosité et du degré d'amination de la solution après la réaction de Hofmann qu'ils attribuent à des ruptures de chaînes. Le nombre de ruptures de chaînes est d'autant plus grand que le rapport des concentrations [NaOCl]/[CONH<sub>2</sub>] est supérieur à 1 et que la température est élevée lors de l'ajout de NaOCl (T>10°C). Selon eux, ces diminutions seraient dues à une dégradation au sein des chaînes polymères causée par un trop grand excès en NaOCl ainsi qu'à une température de réaction trop élevée. Cette dégradation se traduit par une diminution des masses molaires du polymère après la réaction de Hofmann.

Ce travail a ensuite été repris par El Achari *et al.*<sup>80</sup> afin d'effectuer une contre étude et pour approfondir la discussion concernant les mécanismes mis en jeu. Ces travaux ont permis d'établir un mode opératoire fiable en plus d'apporter des éclaircissements sur les mécanismes de la réaction. Il s'agit de l'étude la plus complète réalisée à ce jour sur la réaction de Hofmann. Il y a été montré que cette réaction, bien qu'ayant un rendement d'amination élevé, produit aussi d'autres groupements résiduels issus de la réaction incomplète sur la chaîne polymère (Figure I. 25).



**Figure I. 25 : Structure finale du copolymère statistique obtenu après la réaction de Hofmann.**

La conclusion de ces recherches est que des réactions secondaires importantes d'hydrolyse des fonctions amides surviennent pour les faibles concentrations en hypochlorite de sodium ( $\alpha = [\text{NaOCl}]/[\text{CONH}_2] < 0,5$ ). En outre, des ponts urée sont formés aux plus hautes valeurs de concentrations. Il est cependant possible de maintenir ces réactions secondaires à un niveau inférieur à



6,4% molaire en contrôlant précisément les paramètres de chacune des étapes de la synthèse. La meilleure valeur de conversion des amides en amines (95,8%) a été obtenue pour une valeur de  $\alpha=1$ .

Des ruptures de chaînes mises à jour par l'équipe de Tanaka<sup>79</sup> et menant à une diminution des masses molaires, n'ont pas été observées par l'équipe d'El Achari. Les auteurs considéraient cependant que les hautes valeurs de DP<sub>n</sub> obtenues pouvaient être liées à la formation de pont urée intermoléculaires.

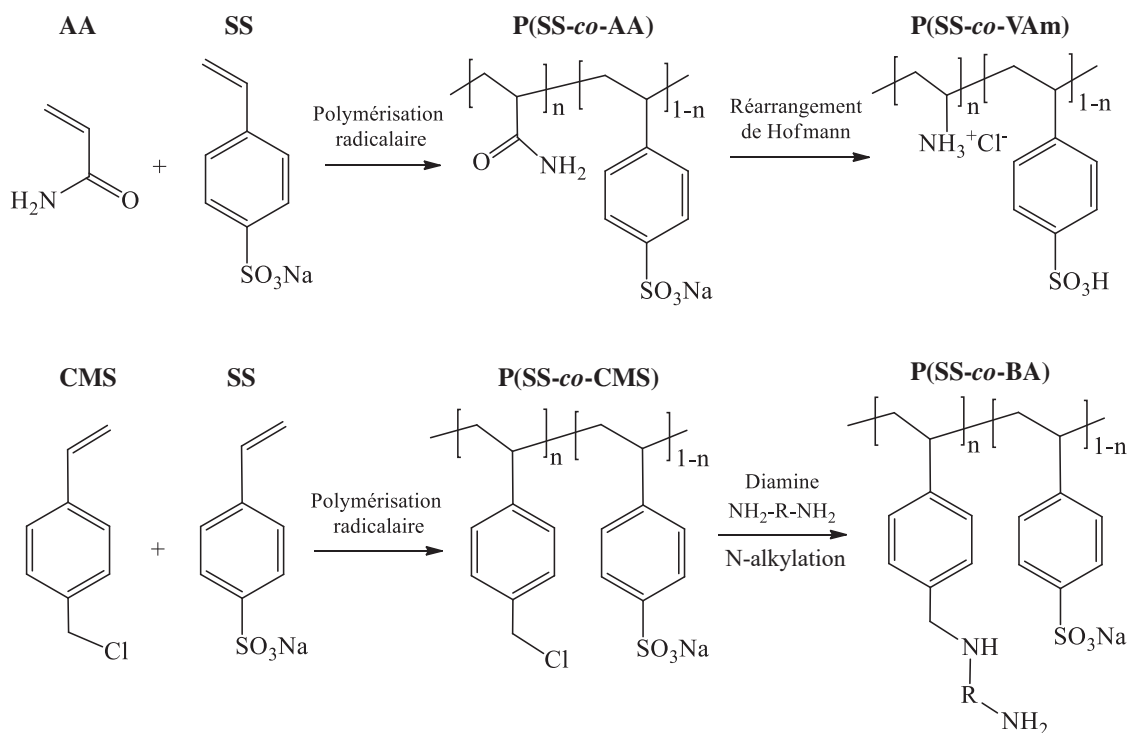
### I.1.3.4. La polymérisation des monomères vinyl acides et des vinyl phosphonates

Les monomères vinyliques comme l'acide vinylsulfonique (AVS) ainsi que l'acide vinylphosphonique (AVP) sont parmi les plus simples monomères acides existants et sont caractérisés par un pKa faible.<sup>10</sup> Ils possèdent le plus haut taux de fonctions ioniques par unité de masse, ce qui en fait des candidats de choix pour les formations de polymères ou copolymères ioniques solubles possédant une IEC élevée (IEC<sub>PVS</sub>=9,2 meq.g<sup>-1</sup>). Cependant l'obtention de polymères ou de copolymères de masses molaires élevées représente généralement un défi. Ceci est notamment le cas pour l'acide poly(vinylsulfonique) (PVS), dont les masses molaires obtenues par polymérisation radicalaire conventionnelle dépassent rarement 50 000 g.mol<sup>-1</sup>.<sup>81</sup>

De nombreux progrès ont été faits dans la synthèse de l'acide poly(vinylphosphonique) par polymérisation radicalaire de l'AVP. Il est aussi l'un des seuls de la gamme des monomères phosphorés à être commercialement disponible, ce qui explique pourquoi il fait l'objet d'études approfondies.<sup>82</sup> Les phosphonates sont reconnus pour être plus hydrolytiquement stables que leur homologues phosphatés du fait de la présence de la liaison C-P. Il est possible d'obtenir des polymères et des copolymères de masses molaires relativement élevées ( $M_w > 10^5$  g.mol<sup>-1</sup>) grâce à la polymérisation radicalaire.<sup>83</sup> Il existe aussi des monomères allyliques phosphonates ou sulfonates mais ceux-ci ne mènent généralement pas à des polymères et plutôt à des oligomères. Cela est expliqué par la réaction de transfert de chaîne dégradante qui a lieu durant la polymérisation conformément à ce qui a été observé pour les composés allyliques comme l'allylamine (I.1.3.3.a), page 36).

### **I.1.4. Stratégie de synthèse d'un copolyélectrolyte réactif**

A la lumière des techniques de polymérisation et des monomères ioniques détaillés dans l'étude bibliographique, le choix des monomères ioniques s'est porté sur le styrène sulfonate de sodium ainsi que la vinylamine. Le caractère électrolyte fort du SS ainsi que sa réactivité élevée vis-à-vis de la polymérisation radicalaire sont des avantages pour la mise au point d'un polyélectrolyte réactif. La vinylamine, qui possède l'IEC la plus élevée parmi les polyamines, est réactive vis-à-vis de la réaction d'amination réductrice qui sera employée pour le greffage des chaînes à la surface de nanocellulose préalablement oxydée (I.2.3, page 54). Comme nous l'avons vu, la copolymérisation du NVF avec les monomères styréniques est défavorable, ce qui nous oriente vers l'utilisation de la réaction de Hofmann pour la formation de la vinylamine en deux étapes à partir d'acrylamide (Figure I. 26, a)).



**Figure I. 26 : Détail de la stratégie de synthèse des copolymères polyélectrolytes réactifs.**

Parallèlement à cela, il serait intéressant de pouvoir faire varier l'amine à fonctionnaliser au copolyélectrolyte afin d'offrir une plus grande versatilité à ce système. Une deuxième approche consistera donc à copolymériser, le CMS avec le SS, avant une étape de N-alkylation par une diamine pour obtenir un copolymère poly(styrène sulfonate)-*co*-poly(benzylamine) (P(SS-*co*-BA)) (Figure I. 26, b)). La stratégie de synthèse de ces polymères est détaillée dans le Chapitre III du manuscrit.

Le but de ces deux approches est d'obtenir des copolyélectrolytes réactifs hydrosolubles capables d'être fonctionnalisés sur des microfibrilles de cellulose oxydées pour réaliser *in fine* une membrane polyélectrolyte.

## I.2. La nanocellulose : structure et chimie de surface

Les polymères électrolytes étant des espèces solubles, ils doivent donc être immobilisés sur une matrice rigide afin de permettre la formation d'une membrane échangeuse d'ions. Dans cette optique, les fibres de cellulose constituent une alternative biosourcée et renouvelable prometteuse aux matériaux issus de la pétrochimie. Cette partie présentera tout d'abord l'origine et la structure de cette ressource ainsi que ses procédés de production biologique. Dans un deuxième temps, nous détaillerons les procédés d'extraction de nanomatériaux à partir de cellulose native. Enfin, nous verrons comment modifier chimiquement la surface de ces nanomatériaux afin de permettre l'adsorption ou le greffage de molécules fonctionnelles ou de polymères.

### I.2.1. La cellulose : origine et structure

#### I.2.1.1. Origine de la ressource

La cellulose est un polymère d'origine naturelle qui est produite par différents organismes comme les plantes, les arbres, les algues (*Valonia*), ainsi que certaines bactéries (*Acetobacter*) et animaux marins comme le tunicier. Ce biopolymère, qui est insoluble dans l'eau, est le plus abondant sur terre, avec une production de biomasse estimée à  $10^{11}$ - $10^{12}$  tonnes/an au niveau mondial.<sup>84</sup> La cellulose est totalement biodégradable, renouvelable, biocompatible et peu coûteuse, ce qui en fait un biopolymère de premier choix pour une très large gamme d'applications dans des domaines allant du biomédical<sup>85</sup> à l'énergie<sup>86</sup>, ou encore l'isolation thermique<sup>87</sup> et l'emballage alimentaire.<sup>88</sup>

Elle est très majoritairement produite par des plantes dont elle constitue la paroi cellulaire, grâce à des enzymes de synthèse appelées « cellulose synthase ». Cette paroi est organisée sous la forme d'un nanocomposite : la cellulose sous forme de microfibrilles y joue le rôle de renfort tandis que l'hémicellulose et la lignine, qui sont les deux autres constituants de la paroi, se comportent comme une matrice (Figure I. 27).

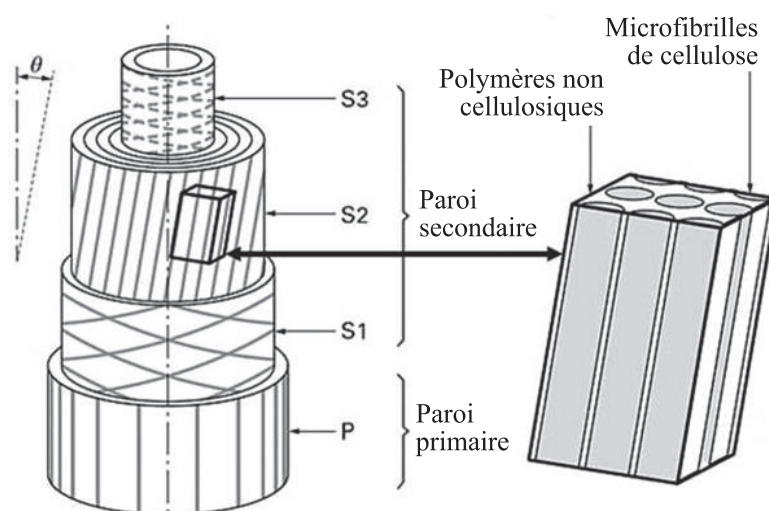


Figure I. 27 : Représentation de l'organisation des parois d'une fibre végétale. Issu de Baley *et al.*<sup>89</sup>

La multiplicité des sources de cellulose (plantes, arbres, bactéries) implique une qualité de matériau brut variable selon l'espèce dont il est issu. Les différences dans le processus de synthèse entraînent une importante disparité dans les propriétés physiques (taux de cristallinité, longueur et diamètre des fibrilles, morphologie). La proportion de cellulose dépend aussi de la source utilisée : le bois des arbres en contient entre 35 et 50% alors que le coton est presque entièrement constitué de fibres de coton pures avec environ 94%.<sup>90</sup>

### I.2.1.2. Structure chimique

La cellulose est un homopolysaccharide linéaire dont l'unité répétitive est la D-anhydroglucopyranose ( $C_6H_{11}O_5$ ). Les unités, portant chacune trois groupements hydroxyles, sont liées entre elles par des liaisons  $\beta$ -1,4. Les unités anhydroglucose (AGU) adoptent une conformation chaise qui est la plus stable thermodynamiquement car elle minimise les interactions stériques et de van der Waals entre les chaînes (Figure I. 28).<sup>85</sup>

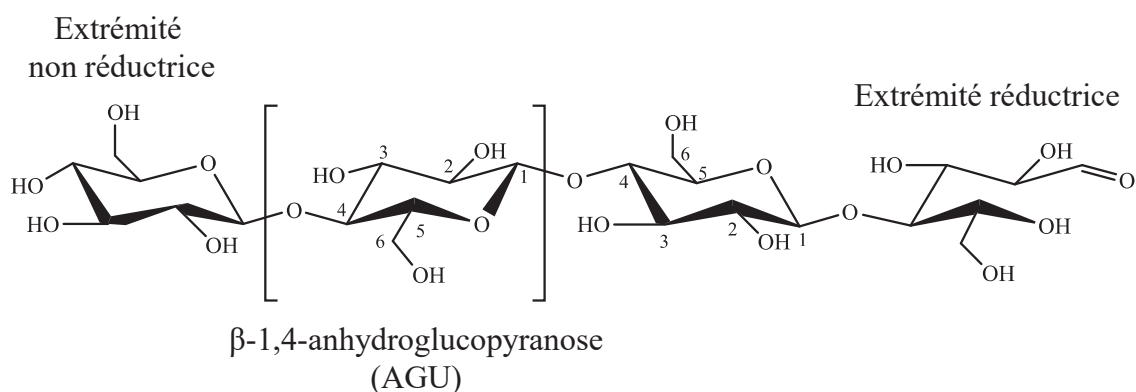


Figure I. 28 : Structure chimique de la cellulose.

Les fins de chaînes possèdent des propriétés différentes selon l'extrémité concernée. L'une est appelée « extrémité non réductrice » et possède un groupement  $C_1$ -OH. L'autre, qui est nommée « extrémité réductrice », dispose d'une fonction aldéhyde  $C_1=O$  en équilibre avec sa forme hémiacétal  $C_1$ -OH qui lui confère des propriétés réductrices (Figure I. 29).

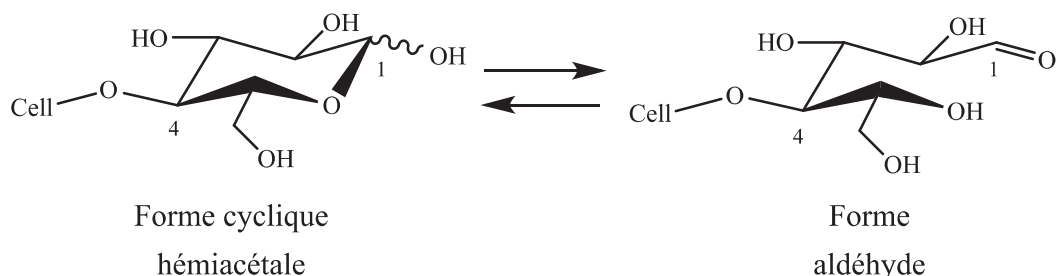


Figure I. 29 : Equilibre entre les deux formes de l'extrémité réductrice de la cellulose.

Le degré de polymérisation (DP), caractérise le nombre d'unités AGU qui constituent la chaîne macromoléculaire et il dépend de la source du matériau, mais aussi des procédés d'extraction. A titre

d'exemple, la cellulose de la pâte à bois possède un DP compris entre 300 et 1700 alors que celle issue de fibres de coton et d'autres plantes à un DP compris entre 800 et 10 000.<sup>91</sup>

### I.2.1.3. Structure cristalline et morphologie supramoléculaire

#### a) Structures cristallines

Le cycle AGU possède trois fonctions hydroxyles situées en C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub> qui interagissent les unes avec les autres par le biais de liaisons hydrogènes intra ou intermoléculaires (Figure I. 30) et permet l'association parallèle des chaînes en feuillets.

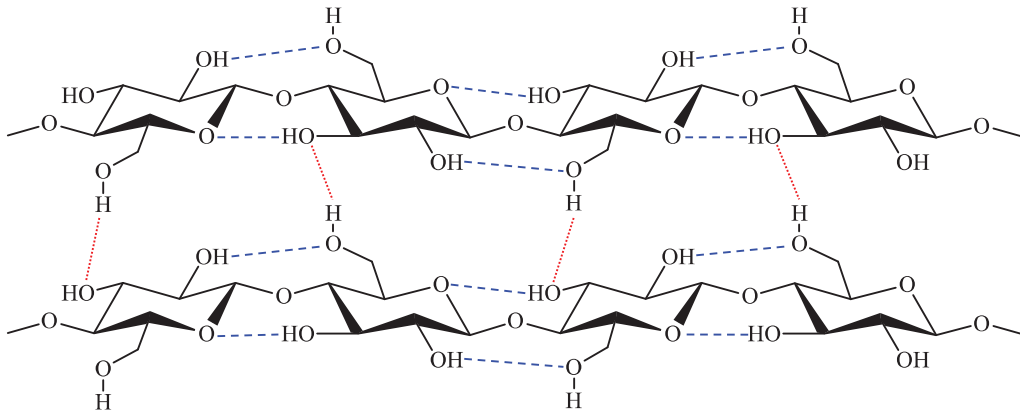


Figure I. 30 : Interactions supramoléculaires intra et interchaînes via des liaisons hydrogène (cellulose I).<sup>85</sup>

Ces feuillets s'assemblent parallèlement les uns aux autres par le biais d'interactions de van der Waals pour permettre la formation d'une structure semi-cristalline.

De manière générale, la cellulose possède quatre formes polymorphes principales : la cellulose I, II, III et IV qui ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX).<sup>90</sup> La cellulose I, qui est l'allomorphe naturel, est présent sous deux formes : I<sub>α</sub> et I<sub>β</sub> dont le ratio dépend de la source en cellulose.<sup>84</sup> Ces deux occurrences possèdent un motif cristallin différent. I<sub>α</sub> possède une maille triclinique alors que celle de I<sub>β</sub> est monoclinique (Figure I. 31, a).

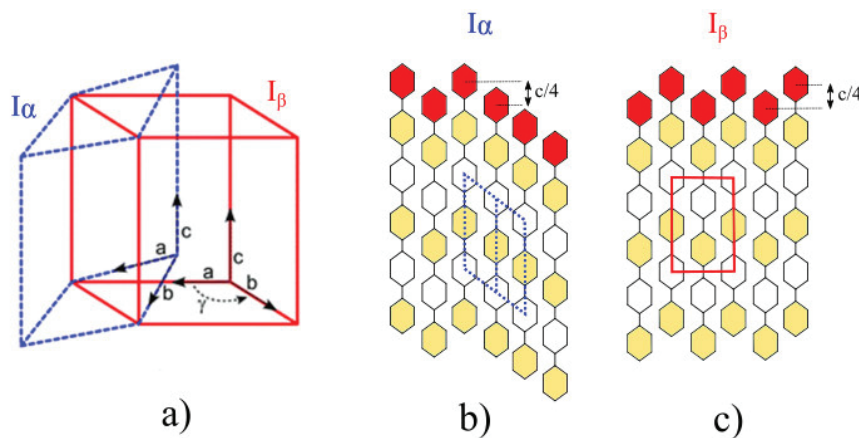


Figure I. 31 : Représentation schématique des mailles élémentaires des allomorphes : a) I<sub>α</sub> (triclinique) par rapport à I<sub>β</sub> (monoclinique) et des réseaux des liaisons hydrogènes interchaînes de b) I<sub>α</sub> et c) I<sub>β</sub>. D'après Moon *et al.*<sup>92</sup>

L'existence de ces deux formes allomorphes distinctes n'a longtemps été qu'une hypothèse avant d'être démontrée par Vanderhaart et Atalla<sup>93</sup> en analysant plusieurs échantillons de cellulose native par RMN <sup>13</sup>C du solide (CP-MAS). I<sub>β</sub> est thermodynamiquement plus stable que I<sub>α</sub>, ce qui peut s'expliquer par la présence d'une plus forte densité des liaisons hydrogènes interchaînes chez l'allomorphe I<sub>β</sub> (Figure I. 31, c), contribuant à une meilleure stabilité par rapport à I<sub>α</sub> (Figure I. 31, b).<sup>92</sup>

La cellulose II est la forme la plus stable parmi toutes les structures cristallines. Elle possède une maille monoclinique et peut être formée par mercerisations (traitement alcalin) ou par dissolution suivie d'une régénération (recristallisation) de la cellulose I.<sup>91</sup> La cellulose I et II diffèrent par les liaisons hydrogènes intra et interchaînes qui structurent le matériau. Cela mène à des structurations supramoléculaires différentes avec des chaînes parallèles pour la cellulose I et antiparallèle pour la cellulose II.

L'allomorphe III peut être formé à partir de cellulose I ou II par le biais d'un traitement à l'ammoniaque ou par différentes amines.<sup>94</sup> La cellulose IV peut être obtenue par traitement de la forme III par chauffage dans du glycérol.<sup>95</sup>

#### b) Ultrastructure

Après leur synthèse biologique, les chaînes de cellulose s'associent par le biais d'interactions inter et intramoléculaires. Typiquement, environ 36 chaînes moléculaires individuelles de cellulose s'assemblent pour donner une structure semi-cristalline appelée « fibrille élémentaire » ou « protofibrille » de 3 à 5 nm côté.<sup>85</sup> Elles se regroupent ensuite elles-mêmes en une microfibrille dont les dimensions et la forme varient en fonction de l'origine de la ressource (Figure I. 32).

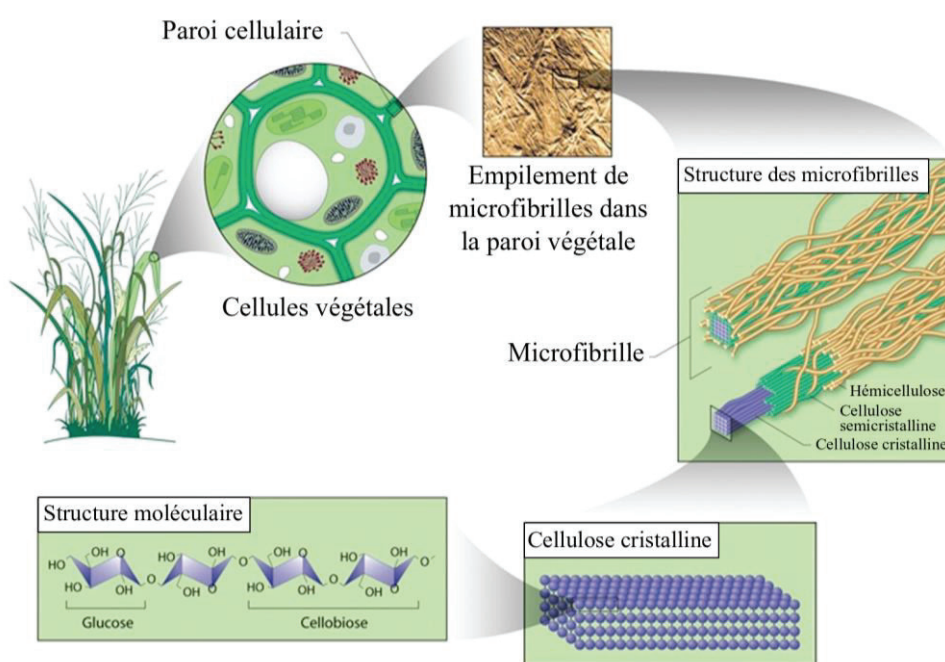


Figure I. 32 : Hiérarchisation de la structure dans une fibre cellulosique issue de la paroi cellulaire végétale. Adapté de Siqueira *et al.*<sup>96</sup>

Ces microfibrilles peuvent par exemple posséder une section carrée (20 nm x 20 nm) pour la *Valonia* ou rectangulaire (6-10 nm x 30-50 nm) pour les microfibrilles produites par *Acetobacter*, pour une longueur pouvant dépasser le micromètres.<sup>92</sup>

Lors de la biosynthèse, des régions cristallines et un nombre limité de régions amorphes désorganisées alternent le long de la microfibrille (Figure I. 33).<sup>97</sup>

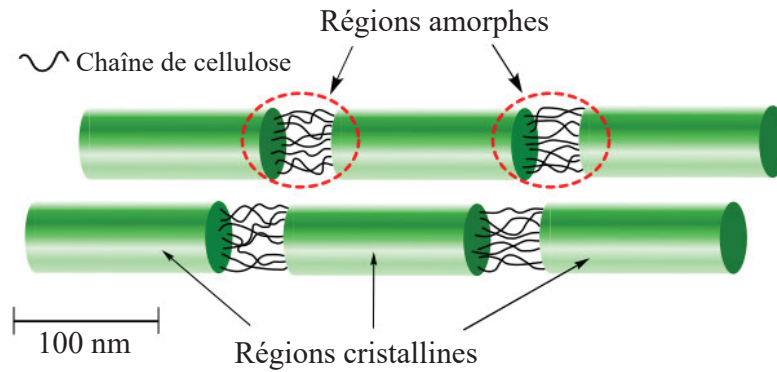


Figure I. 33 : Microfibrilles de cellulose comportant des zones amorphes et cristallines.

Le rapport de la masse de phase cristalline sur la masse totale de l'échantillon est appelé taux de cristallinité et est aussi fortement dépendant de l'origine de la cellulose. Il est possible d'effectuer différents traitements mécaniques ou chimiques (hydrolyse acide, oxydation) afin d'isoler des niveaux de structuration particuliers comme les nanofibrilles (NFCs) ou les nanocristaux (CNCs). Les objets ainsi obtenus sont communément appelés nanomatériaux cellulosiques ou nanocellulose (CNMs).

c) Fraction de chaînes à la surface du cristal de cellulose I.

L'ultrastructure d'une protofibrille peut être schématisée par une section carrée de dimension  $D$ . Les rectangles gris symbolisent les chaînes cellulosiques pointant perpendiculairement à la coupe transversale.  $d_{(110)}$ ,  $d_{(1\bar{1}0)}$  et  $d_{(200)}$  représentent les distances entre les plans cristallins perpendiculaires à la coupe du cristal (Figure I. 34).<sup>98</sup>

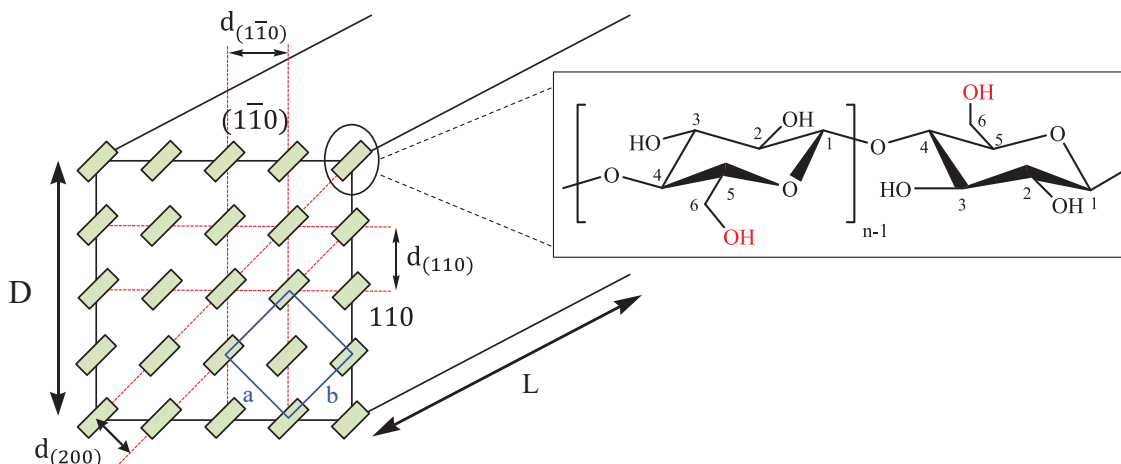


Figure I. 34 : Modèle de cristal de nanocellulose avec les extrémités des chaînes de cellulose représentées par des rectangles gris. Le motif répétil est symbolisé par un carré bleu et  $(1\bar{1}0)$ ,  $(110)$  et  $(200)$  représentent les plans cristallins.

A partir de la distance interchaînes moyenne au sein du cristal ( $d$ ) et de la section ( $D$ ) de la microfibrille, on peut estimer la fraction de chaînes à la surface d'une microfibrille. En considérant que seule la moitié des OH portés par les unités AGU de ces chaînes de surface pointent vers l'extérieur du cristal ( $3/2$  groupements OH par AGU), on peut ainsi estimer  $D_{OH\ dispo}$ , le degré de sites OH disponibles à la surface du cristal par rapport au nombre totale d'unités AGU.

$$D_{OH\ dispo} = \frac{3}{2} \times \frac{4\left(\frac{D}{d}\right)}{\left(\frac{D}{d} + 1\right)^2}$$

Pour  $D=5$  nm et  $d=0,59$  nm, on obtient ainsi  $D_{OH\ dispo} = 0,38$ .

## I.2.2. Les nanomatériaux cellulosiques (CNMs)

### I.2.2.1. Préparation des nanomatériaux à base de cellulose

Les particules de cellulose possédant au moins une de leurs dimensions de taille nanométrique, soit 1 à 100 nm, sont nommées nanomatériaux cellulosiques (CNMs). Cette appellation désigne donc un large spectre de particules possédant des formes, des tailles, des chimies de surface, des procédés d'extraction ou des origines différentes.<sup>99</sup> Certains exemples caractéristiques de CNM sont présentés dans le Tableau I. 5.

**Tableau I. 5 : Exemples de dimensions de particules de cellulose I ainsi que leurs propriétés. AC désigne la cellulose issue d'algues, BC la cellulose bactérienne. Issu de Moon *et al.*<sup>92</sup>**

Nano objet (CNM)	Taille caractéristique			Cristallinité (%)
	Longueur (µm)	Epaisseur (nm)	Hauteur (nm)	
MFC	0,5 – 10	10 - 100	10 - 100	51 - 69
NFC	0,5 - 2	4 - 20	4 - 20	-
CNC	0,05 - 0,5	3 - 5	3 - 5	54 - 88
AC ( <i>Valonia</i> )	>1	~20	~20	> 80
BC	>1	30 - 50	6 - 10	65 - 79

Il existe plusieurs terminologies utilisées pour décrire les CNMs : cellulose microfibrillée (MFC), cellulose nanofibrillée (NFC), *whiskers*, *nanowhiskers*, cellulose microcristalline ou nanocristalline (CNC).<sup>96,99</sup> Cette variété mène souvent à des incompréhensions et des ambiguïtés.

Dans les faits, la littérature récente s'accorde sur une classification plus simple des nanomatériaux extraits de plantes en deux groupes distincts :

- La cellulose nanofibrillée (NFC), aussi appelée cellulose microfibrillée (MFC) est obtenue par désintégration mécanique de pâte de bois.
- La cellulose nanocristalline (CNC) composée de nanocristaux sous forme d'aiguilles produites par hydrolyse acide de fibres semi-cristallines.

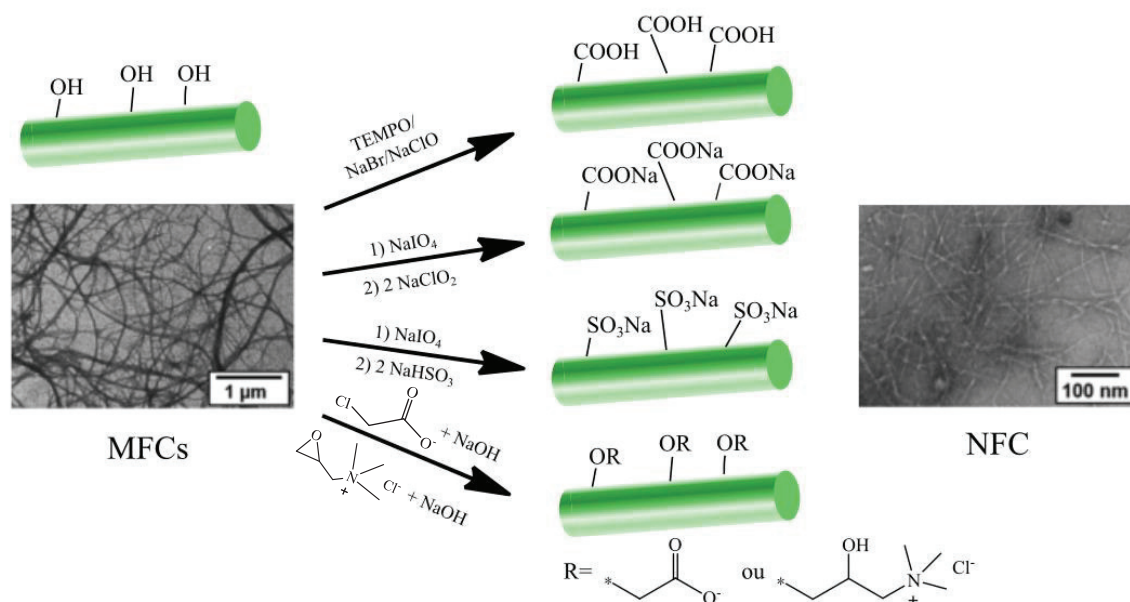


Il existe deux approches distinctes pour transformer les fibres naturelles en des matériaux cellulosiques de taille nanométrique : l'hydrolyse acide ou le désenchevêtrement mécanique. Les principales étapes de préparation sont détaillées dans l'Annexe I. 1.

a) La cellulose microfibrillée (MFC) ou nanofibrillée (NFC).

Il existe de nombreux procédés mécaniques de production des NFCs comme l'homogénéisation, le broyage, le raffinage, l'ultrasonication ou encore l'extrusion qui n'en sont que certains exemples.<sup>100</sup> Ces processus, ont tous pour effet de désintégrer les fibres de cellulose pour produire des réseaux de microfibrilles fortement enchevêtrées avec des rapports de forme élevés (10-100). Les particules formées possèdent une longueur supérieure à 1  $\mu\text{m}$  et une largeur caractéristique de 5 nm (fibrille élémentaire, NFCs) à 50 nm (faisceau de plusieurs fibrilles, MFCs).

Il est aussi possible d'obtenir des NFCs via des traitements chimiques de surface. Le traitement le plus répandu est l'oxydation par le radical 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) en présence de bromure (NaBr) et d'hypochlorite de sodium (NaClO) à pH basique (Figure I. 35).



**Figure I. 35 : Réactions permettant l'obtention de NFC. De haut en bas : oxydation au radical TEMPO ; carboxylation via oxydation au périodate-chlorite ; sulfonation via traitement périodate-bisulfite ; carboxyméthylation et quaternisation.**

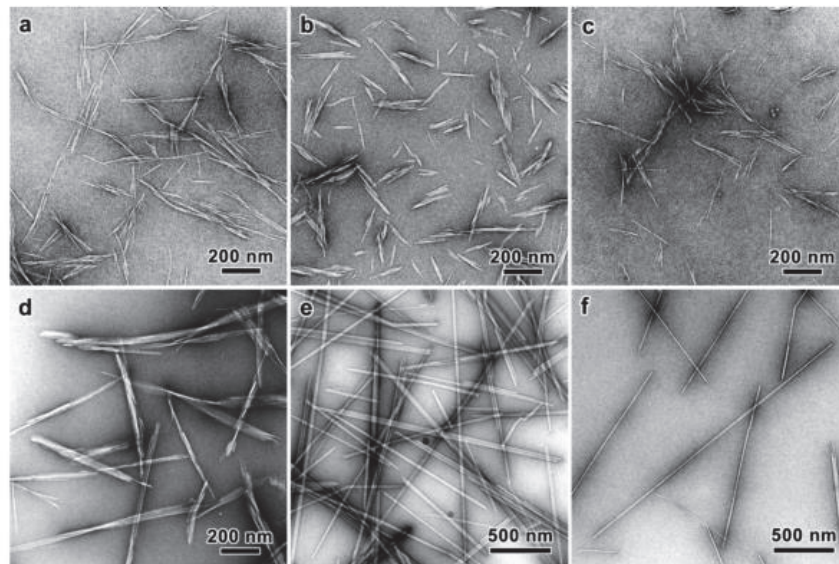
Cette réaction permet d'oxyder les hydroxyles primaires situés en position C<sub>6</sub> du cycle en acides carboxyliques avec une densité pouvant atteindre 1,52 mmol.g<sup>-1</sup>.<sup>101</sup> Les répulsions électrostatiques induites par la présence des charges négatives R-COO<sup>-</sup> permettent ainsi le délaminage des nanofibrilles. Cette approche a largement été étudiée par Saito *et al.* en collaboration avec d'autres équipes.<sup>102,103</sup>

D'autres types de traitements chimiques comme l'hydrolyse enzymatique, la carboxylation, la carboxyméthylation, la quaternisation ou la sulfonation peuvent être utilisés dans le but d'introduire des fonctions ioniques à la surface des nanofibrilles et favoriser leur individualisation (Figure I. 35).<sup>100</sup>

b) Les nanocristaux de cellulose (CNCs)

Les nanocristaux de cellulose (CNCs), aussi appelés « *whiskers* », sont obtenus par hydrolyse acide des fibres de cellulose. Lors de cette réaction, les zones amorphes composant les nanofibrilles sont dégradées sélectivement, laissant intactes les régions cristallines. Des objets cristallins rigides possédant une forme d'aiguille sont alors produits. Leurs tailles ainsi que leur degré de cristallinité (54 à 84%) varient selon les sources dont provient la cellulose.<sup>7</sup>

Les CNCs disposent de facteurs de forme moins élevés que les NFC avec une géométrie typique de 50 à 300 nm de longueur, pour 5 à 10 nm de diamètre pour les CNCs issus de plantes. Les nanocristaux issus de l'hydrolyse de cellulose bactérienne de *Valonia* ou de tunicier possèdent des facteurs de forme beaucoup plus élevés avec des longueurs pouvant dépasser le micromètre.<sup>94</sup> Des exemples de CNCs sont donnés sur la Figure I. 36.



**Figure I. 36 : Images de MET de préparation de CNC de différentes origines : a) bois, b) coton, c) bambou, d) *Gluconacetobacter xylinus*, e) *Glaucocystis*, f) *Halocunthia papillosa*. D'après Kaushik *et al.*<sup>104</sup>**

Les CNCs sont produits par hydrolyse en milieu acide concentré, le plus communément utilisé étant l'acide sulfurique.<sup>94</sup> Les hydrolyses par l'acide chlorhydrique, l'acide hydrobromique ou l'acide phosphorique ont aussi été expérimentées.<sup>98</sup> Les charges à la surface des CNCs ainsi que l'aspect des cristaux sont déterminés par les conditions d'hydrolyse (température, temps de réaction, agitation, concentration et type d'acide).<sup>105</sup> Les hydrolyses avec l'acide phosphorique et sulfurique donnent lieu à des surfaces chargées négativement du fait de la phosphatation ou de la sulfatation partielle des hydroxyles à la surface des cristaux. La densité de charges de surface est plus élevée avec l'utilisation d'acide sulfurique qu'avec l'acide phosphorique (30-90 mmol.kg<sup>-1</sup> contre 10,8 mmol.kg<sup>-1</sup> respectivement).<sup>106</sup> Dong *et al.*<sup>107</sup> ont montré qu'elle dépendait de la durée de l'hydrolyse et que la taille des cristaux diminue lorsque la densité de charges augmente. La présence de ces charges permet de stabiliser les suspensions aqueuses de CNCs par le biais de répulsions électrostatiques.

### I.2.2.2. Propriétés mécaniques des CNMs

Le module d'Young (E) longitudinal de la cellulose I cristalline a été mesuré à 124–168 GPa, pour une densité de 1,6 g.cm<sup>-3</sup>, ce qui en fait un renfort plus performant que les fibres de verre (E~70 GPa, d=2,6 g.cm<sup>-3</sup>) et comparable au Kevlar (E=60-125 GPa, d=1,45 g.cm<sup>-3</sup>).<sup>108</sup> Cette résistance est directement liée à la présence de liaisons intramoléculaires au sein des chaînes. La résistance des nanofibrilles est fondamentalement dépendante du taux de cristallinité du matériau, et donc de l'origine de la ressource pour laquelle le taux de cristallinité varie généralement entre 40 et 90%.

La contrainte à la rupture d'une nanofibrille de cellulose native (NFC) a été estimée à 2-6 GPa, ce qui est comparable aux performances des nanotubes de carbone vendus dans le commerce.<sup>103</sup> Les nanomatériaux cellulosiques possèdent donc d'excellentes propriétés mécaniques leur permettant d'être performants pour la fabrication de nanocomposites biosourcés.

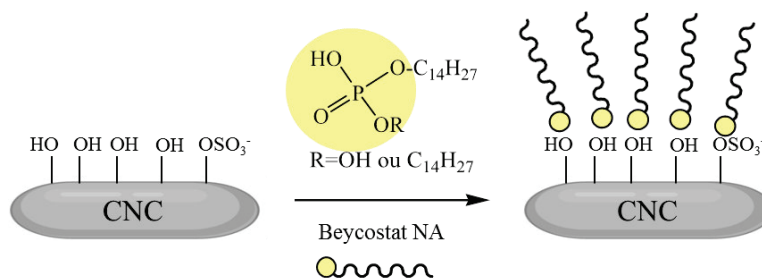
### **I.2.3. Modifications chimiques de surface de la nanocellulose**

La cellulose possède une structure lui permettant d'être fonctionnalisée de différentes manières. Les fonctions hydroxyles offrent à ce titre de nombreuses possibilités de modifications chimiques parmi lesquelles figurent l'estérification et l'éthérification. Il est également possible d'oxyder partiellement les hydroxyles de surface de la cellulose pour introduire des fonctions acides carboxyliques ou aldéhydes qui permettent d'utiliser ensuite d'autres voies de modification. Ces modifications chimiques peuvent avoir des objectifs variés, comme de rendre la cellulose plus hydrophobe, d'introduire des fonctions ioniques à la surface des fibres pour former des NFCs ou encore d'y greffer des polymères. En outre, la surface de la cellulose peut interagir de manière non covalente avec d'autres espèces chimiques, notamment via des liaisons hydrogènes, des interactions électrostatiques ou de van der Waals.<sup>109</sup>

Cette section se divise en quatre parties et abordera dans un premier temps les modifications de surface non covalentes. Puis, il sera question de fonctionnalisations chimiques sur les hydroxyles portés par les unités anhydroglucose. Le cas particulier de l'oxydation TEMPO et du couplage peptidique sera ensuite abordé. Enfin la modification chimique privilégiée dans ce projet (l'amination réductrice sur la cellulose oxydée périodate) sera présentée.

#### I.2.3.1. Modifications non covalentes de la surface de la nanocellulose

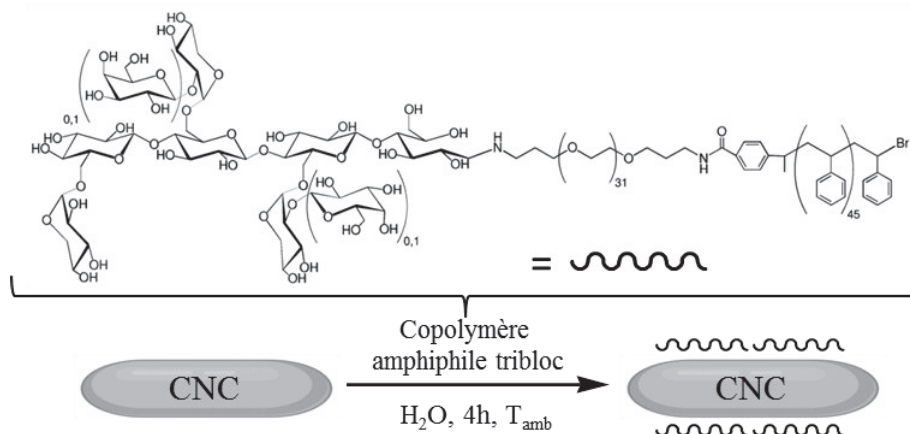
Les premiers à avoir réalisé ce type d'approche ont été l'équipe de Heux *et al.*<sup>110</sup> (CERMAV) avec l'utilisation d'un tensio-actif commercial : le Beycostat NA (ou BNA, Ceca). Ce surfactant possède une tête hydrophile mono- et di-ester d'acide phosphorique et une queue hydrophobe alkylphenol. Le BNA s'adsorbe à la surface des CNC sur une épaisseur de 1,5 nm les rendant apolaires et permettant leur dispersion dans des solvants comme le toluène ou le cyclohexane (Figure I. 37).



**Figure I. 37 : Réaction d'absorption physique du Beycostat NA à la surface des CNCs pour les rendre hydrophobes.**

Les CNCs rendus hydrophobes peuvent alors être incorporés dans des matrices de poly(propylène) isotactique avec une bonne compatibilité, conduisant à une amélioration des propriétés mécaniques. D'autres équipes comme Kim *et al.*<sup>111</sup>, et Rojas *et al.*<sup>112</sup> ont travaillé sur l'adsorption de surfactants non ioniques à la surface de CNCs afin d'incorporer ces nanocharges rendues hydrophobes dans une matrice de polystyrène et ainsi former un nanocomposite.

Une autre manière de fonctionnaliser la surface des CNCs est l'adsorption de copolymères biomimétiques. Dans leur approche, Zhou *et al.*<sup>113</sup> ont utilisé un copolymère amphiphile tribloc : oligosaccharide de xyloglucane-poly(éthylène glycol)-poly(styrène) dont le bloc xyloglucane interagit fortement avec la surface de la cellulose (Figure I. 38).



**Figure I. 38 : Réaction d'absorption physique du copolymère tribloc oligosaccharide de xyloglucane-poly(éthylène glycol)-poly(styrène) à la surface des CNCs.**

Ce bloc vient alors s'adsorber à la surface des CNCs, pour leur permettre de former des suspensions stables dans un solvant apolaire comme le toluène. L'adsorption d'hydroxyéthylcellulose à la surface de fibres individuelles de nanocellulose bactérienne a également été étudiée et conduit à une augmentation de la contrainte à la rupture de 20% par rapport à l'utilisation de cellulose bactérienne seule.<sup>114</sup>

Un exemple de l'adsorption de polymères thermosensibles à la surface des NFCs est donné en 2013 par Larsson *et al.*<sup>115</sup> Le copolymère à bloc comportait un bloc électrolyte poly(2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate) quaternisé (PDMAEMA) et un bloc thermosensible poly(di(éthylène glycol) méthyl

éther méthacrylate) (PDEGMA) (LCST de 23-27°C). Le composite NFCs/copolymère obtenu a ainsi montré des propriétés thermosensibles lors de cycles de chauffage et de refroidissement.

La formation de films composites par dépôt couche par couche, ou *layer-by-layer* (LbL) est aussi possible, notamment en profitant des interactions électrostatiques. Le procédé consiste à déposer une espèce chimique chargée sur un substrat de cellulose possédant lui aussi des charges opposées. Ce dépôt peut se faire par trempage ou par *spin coating*.<sup>109</sup> Les premiers travaux portant sur les CNC (partiellement chargées négativement) ont été réalisés par Podsiadlo *et al.*<sup>116</sup> en 2005 avec l'adsorption de polycations poly(diallyldiméthylammonium chloride) (PDADMAC). Dans la continuité, d'autres polycations ont été adsorbés à la surface de CNFs par Wagberg *et al.*<sup>117</sup> Les polyélectrolytes cationiques concernés étaient des polyamines telles que la poly(éthylèneimine) (PEI), le PDADMAC, la poly(allylamine hydrochloride) (PAH) qui étaient ensuite ajoutées à de la carboxyméthyle cellulose polyanionique. Des couches régulières de polyélectrolyte ont été mesurées à la surface des CNFs et une variation de l'épaisseur a été observée en fonction du polycation utilisé.<sup>118</sup>

### I.2.3.2. Modifications chimiques des hydroxyles de surface

Les réactions de substitution sur les hydroxyles de surface de l'AGU sont des outils permettant théoriquement de fonctionnaliser jusqu'à trois sites sur le cycle cellulosique. Cette technique doit néanmoins relever certains défis :

- La substitution nucléophile dans l'eau doit généralement passer par une étape d'activation des OH de surface qui sont peu réactifs.
- La réactivité des hydroxyles de surface O<sub>6</sub>, O<sub>3</sub> et O<sub>2</sub> est différente (Figure I. 28, page 47).
- Des faibles degrés de substitution sont obtenus sans prétraitement des fibres (mercerisation, échange de solvant).

#### a) Ethérisation

La carboxyméthylation de la cellulose est un procédé développé en 1918 et couramment utilisé pour permettre une meilleure individualisation des fibrilles afin de préparer des NFCs.<sup>117</sup> La première étape de la synthèse consiste à « activer » les fibres par un traitement alcalin avec un hydroxyde de sodium ou de potassium. Les fibres sont ensuite mises au contact d'acide chloroacétique ou du sel chloroacétate de sodium dans l'éthanol ou l'isopropanol pour obtenir des fonctions carboxyméthyles, alors que l'hydroxyde joue le rôle de catalyseur (Figure I. 39).

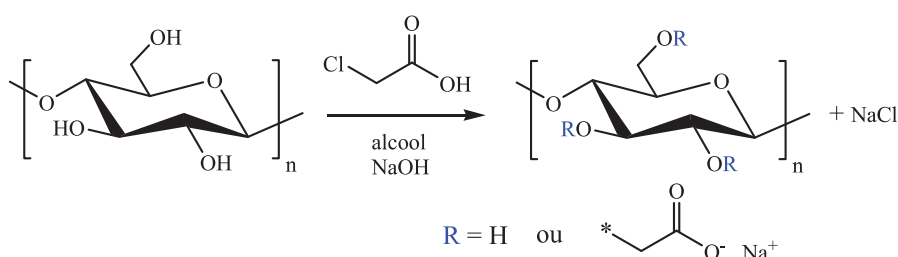
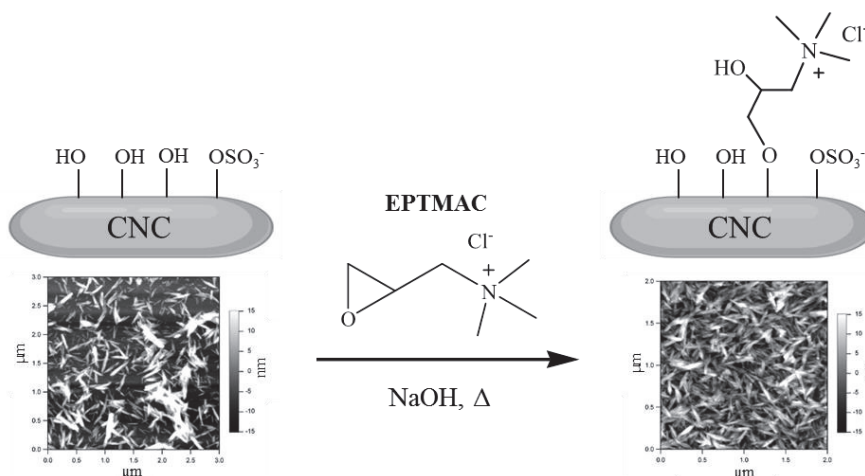


Figure I. 39 : Réaction de carboxyméthylation de la cellulose.

La substitution nucléophile se fait préférentiellement sur la position O<sub>6</sub> puis sur O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> du cycle cellulosique (Figure I. 28, page 47). Ce procédé présente le désavantage d'employer des réactifs toxiques comme le chloroacétate de sodium ou ses dérivés.<sup>98</sup>

La production de CNF est aussi permise via l'introduction de charges positives. A ce titre, une réaction classique est la cationisation de la surface des NFCs ou des CNCs par la substitution nucléophile du chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium (EPTMAC) (Figure I. 40).<sup>119,120,121</sup>



**Figure I. 40 : Réaction de cationisation des CNCs par l'EPTMAC. Issu de Hasani *et al.*<sup>119</sup>**

La réaction se déroule généralement en milieu aqueux basique (NaOH) en chauffant à 50-65°C durant plusieurs heures, NaOH permettant ici de convertir les groupements hydroxyles en leurs formes alcoolate réactives.<sup>121</sup> Dans le cas d'une réaction en milieu dilué, la suspension de NFCs cationisées obtenue possède une viscosité élevée. Des valeurs de DS=0,02 pour les CNCs issus du coton et de DS=0,04 pour les CNCs issus du bois sont typiquement obtenues pour les réactions en milieu hétérogène alcalin.<sup>119,120</sup> Les résultats obtenus par technique de pulvérisation ont montré des taux de fonctionnalisation plus élevés pour les CNCs de coton (DS=0,12), les plus hautes valeurs étant atteintes pour les substrats préalablement activés par un traitement basique, avec DS=0,25 et 0,29 pour la pâte de cellulose mercerisée et la « *dissolving pulp* » respectivement.<sup>121</sup> Cette étude conclut sur le caractère régiosélectif de la substitution en montrant qu'elle se fait préférentiellement sur le O<sub>6</sub>, puis sur le O<sub>2</sub> et enfin nettement moins sur O<sub>3</sub> du cycle AGU.

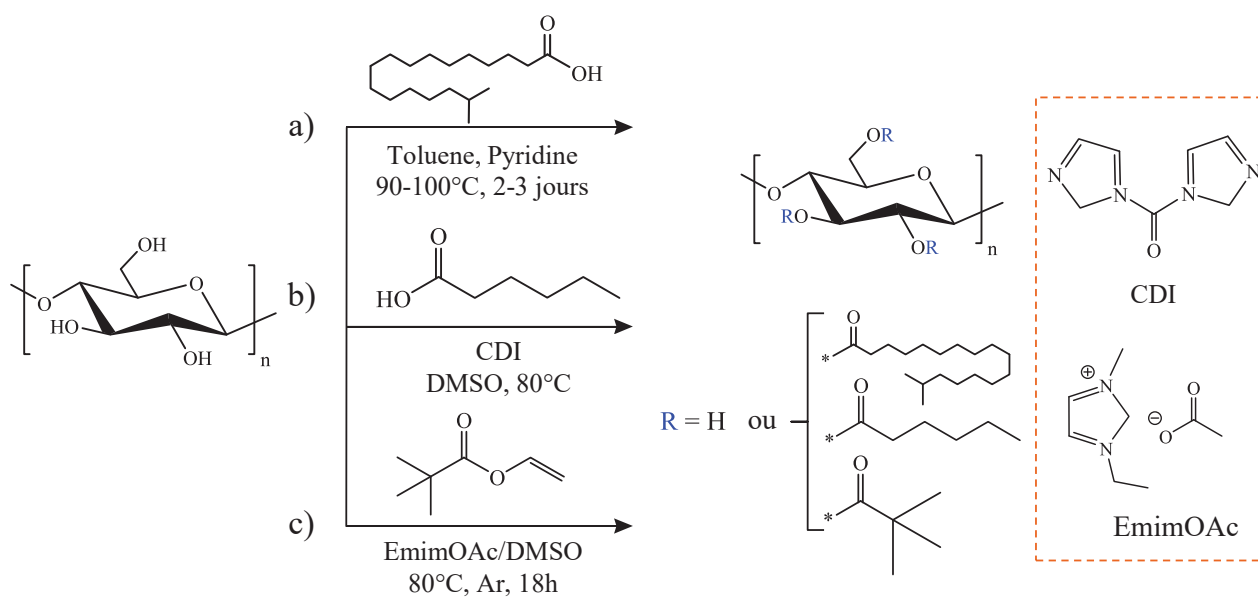
Une réaction similaire a été réalisée par Zaman *et al.*<sup>122</sup> dans un mélange DMSO/eau. Le milieu utilisé était très basique car les CNCs secs sont préalablement moulus avec de l'hydroxyde de sodium solide. Après chauffage et sonication pendant plusieurs heures, le DS final obtenu est de 0,35. L'éthérisation des hydroxyles de surface peut également être réalisée avec l'épichlorhydrine qui peut servir de plateforme pour le greffage de fluorophores sur des CNCs.<sup>123,124</sup>

### b) Estérisation/Acétylation

L'estérisation des hydroxyles de surface de la cellulose représente une voie de modification prédominante car elle permet un très large choix de fonctionnalisations. Les esters de cellulose sont

généralement classés en deux groupes : inorganiques (nitrates, sulfates et phosphates de cellulose) et organiques. Les esters inorganiques peuvent être produits par l'estérification directe de la cellulose lors des réactions d'hydrolyse par des acides inorganiques comme l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou l'acide nitrique. La synthèse de sulfates de cellulose se fait généralement via la réaction avec l'acide sulfurique, le trioxyde de soufre, l'acide chloro ou fluorosulfonique. La réaction avec l'acide phosphorique, le pentoxyde de phosphore ou l'acide phosphorique permet quant à elle de générer des groupements phosphates.<sup>125</sup>

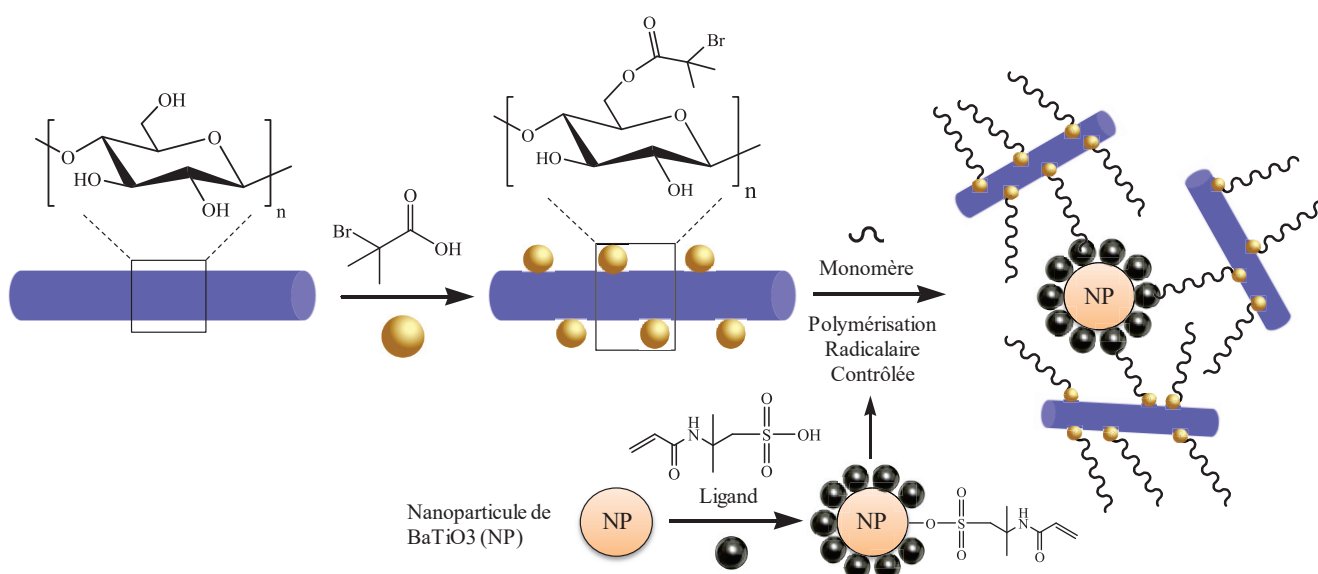
L'introduction de fonctions esters de cellulose organiques permet d'obtenir une large variété de fonctionnalisations par la réaction entre les hydroxyles du cycle AGU et un acide carboxylique, un halogénure d'acyle ou un anhydride d'acide. La réaction est généralement réalisée en milieu fortement acide du fait de la faible réactivité de la fonction acide carboxylique. L'exemple classique est la réaction avec un mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique, menant à l'obtention d'acétate de cellulose, un plastique couramment utilisé dans l'industrie.<sup>126</sup> L'ajout d'une base comme la triéthylamine ou la pyridine peut permettre d'activer la fonction acide carboxylique ou halogénure d'acyle lorsqu'elle possède une réactivité trop limitée (acides gras et acides carboxyliques aromatiques) (Figure I. 41, a)).<sup>127</sup> L'activation des acides carboxyliques est aussi possible en utilisant du chlorure de p-toluènesulfonyle (TosCl) afin de former des intermédiaires hautement réactifs et d'obtenir des DS élevés (0,62–1,42). Le 4-(4,6-diméthoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-méthyl-morpholinium chloride (DMTMM) constitue une alternative moins toxique que le TosCl, même s'il mène à l'obtention de DS plus faibles (0,67).<sup>128</sup> Le N,N'-carbonyldiimidazole (CDI) constitue l'alternative non-toxique la plus utilisée pour l'activation *in situ* de l'estérification de la cellulose (Figure I. 41, b)).<sup>125</sup>



**Figure I. 41 : Réactions d'estérification : a) avec des acides gras, en utilisant de la pyridine,<sup>127</sup> b) avec le CDI comme activateur,<sup>129</sup> c) par transestérification dans le liquide ionique EmimAoc/DMSO.<sup>130</sup>**

De manière générale, l'estérification peut être réalisée en milieu hétérogène via une modification de la surface des cristaux ou en milieu homogène en solution ; la deuxième méthode requiert l'utilisation de systèmes capables de solubiliser la cellulose tels que le N,N-diméthylacétamide lithium chloride (DMAC–LiCl) ou le diméthylsulfoxyde tetra-butylammonium fluoride (DMSO–TBAF). Les liquides ioniques comme le 1-éthyl-3-méthylimidazolium acétate (EmimOAc) peuvent aussi être utilisés pour former des esters par transestérification avec l'obtention de DS élevée (DS>2,9) (Figure I. 41, c).<sup>130,131</sup>

La modification chimique des hydroxyles de surface de la cellulose permet aussi leur fonctionnalisation par des polymères et copolymères. Elle peut se faire via le greffage covalent de polymères fonctionnels (*grafting to*)<sup>132,133</sup> ou via la synthèse de macroamorceurs qui seront ensuite utilisés en polymérisation radicalaire (*grafting from*) (Figure I. 42).<sup>134,135</sup>



**Figure I. 42 : Génération d'un macroamorceur à la surface des NFCs, suivie par une polymérisation radicalaire et réticulation avec des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> fonctionnalisées. Adapté de Navarro *et al.*<sup>135</sup>**

### I.2.3.3. La cellulose oxydée « TEMPO » et sa post-fonctionnalisation

#### a) Carboxylation des microfibrilles par oxydation « TEMPO »

Il est possible d'oxyder le groupe hydroxyle porté par le carbone C<sub>6</sub> de la cellulose pour former une fonction acide carboxylique. Il s'agit d'une oxydation catalytique utilisant le radical 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine-1-oxy, aussi appelé « TEMPO » en présence d'hypochlorite de sodium (NaClO) et de bromure de sodium (NaBr) dans l'eau. Le mécanisme de la réaction d'oxydation de la cellulose par le radical TEMPO est détaillé sur la Figure I. 43.

En 1993, Davis et Flitsch<sup>136</sup> ont été les premiers à décrire l'utilisation de NaOCl et une quantité catalytique de TEMPO pour l'oxydation sélective des hydroxyles primaires de monosaccharides. Leur méthode a ensuite été adaptée par De Nooy *et al.*<sup>137</sup> avec l'utilisation de NaOCl et de NaBrO (issu du NaBr) comme oxydant régénérant à pH basique (10-11) pour l'oxydation sélective de polysaccharides.



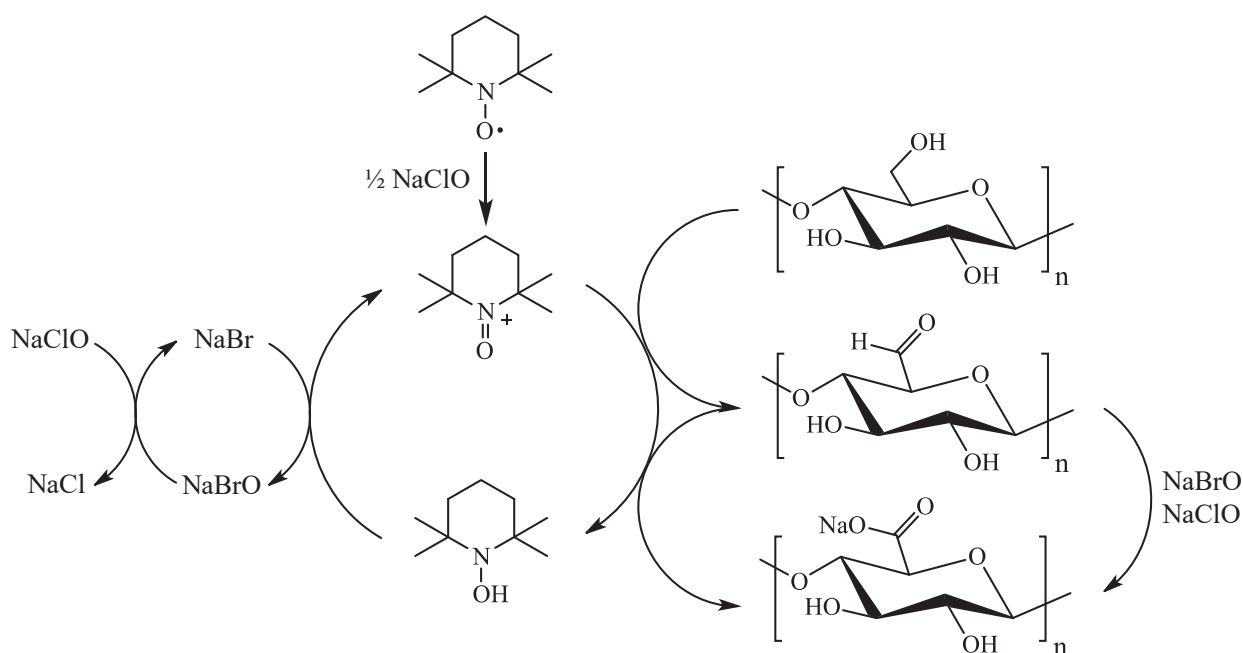


Figure I. 43 : Mécanisme de l'oxydation TEMPO de la cellulose.

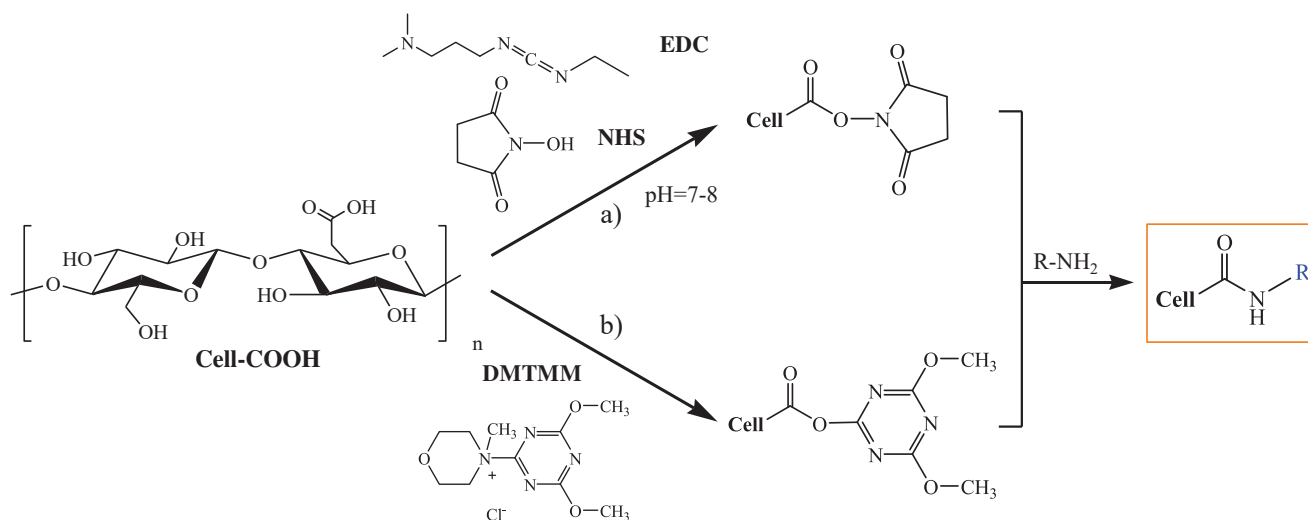
Saito et Isogai ont ensuite très largement étudié cette technique pour la carboxylation de la cellulose et la production de CNFs individualisées de 3-4 nm de diamètre.<sup>102,138</sup>

Il a néanmoins été observé qu'un phénomène de dépolymérisation de la cellulose intervient durant l'oxydation. En effet, les  $DP_w$  observés après oxydation étaient de 40-80 contre 380-1200 dans la cellulose initiale. Ce phénomène peut être expliqué par i) une  $\beta$ -élimination due à la présence du groupement aldéhyde intermédiaire en conditions basiques, ii) la scission des unités anhydroglucose du fait de la formation de radicaux hydroxyles comme produits secondaires.<sup>139</sup>

Il est possible d'éviter cette dépolymérisation, en utilisant un système TEMPO/NaOCl/NaClO<sub>2</sub> en milieu légèrement acide à 60°C, durant 2 à 72h.<sup>138</sup> Des densités de fonctions carboxylates de 0,8 mmol.g<sup>-1</sup> et des degrés de polymérisation de 900 ont ainsi été obtenus grâce à cette technique.

#### b) Fonctionnalisation par couplage peptidique

L'oxydation des NFCs par le radical TEMPO permet de générer des fonctions carboxylates à la surface des nanofibrilles qui pourront à leur tour permettre la fonctionnalisation par la réaction avec une amine pour former un groupement amide. Cette réaction, appelée couplage peptidique, est généralement réalisée en présence de 1-ethyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) et de N-hydroxysuccinimide (NHS) qui jouent le rôle d'activateurs du groupement carboxyle (Figure I. 44, a)).<sup>140</sup> Azzam *et al.*<sup>141</sup> ont utilisé cette approche pour greffer de la Jeffamine (Huntsman Co.), qui est un polymère thermosensible, à la surface de CNCs préalablement carboxylés grâce au radical TEMPO. Les suspensions stables de CNC-g-Jeffamine montraient une agrégation thermoréversible dans une gamme de températures comprises entre 4°C (faible turbidité) et 37°C (forte turbidité).

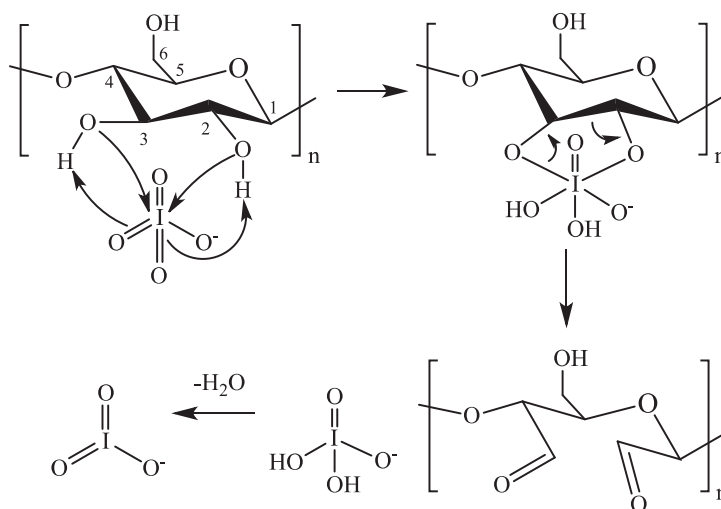


**Figure I. 44 : Réaction de couplage peptidique entre la NFC TEMPO et une amine avec : a) le EDC/NHS, b) le DMTMM comme activateur du carboxyle.**

Cependant, l'utilisation de l'EDC requiert un pH de 3,5-4,5<sup>142</sup> pour être optimale, alors que l'utilisation du couple EDC/NHS permet d'effectuer la réaction à pH=7-8. D'Este *et al.*<sup>143</sup> ont plus récemment comparé l'efficacité de l'utilisation du 4-(4,6-diméthoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-méthylmorpholinium chloride (DMTMM) et celle l'EDC/NHS pour le couplage peptidique (Figure I. 44, b). L'étude concluait que le DMTMM permettait d'obtenir des couplages peptidiques avec une plus grande efficacité dans le cas du couplage entre différentes amines et l'acide hyaluronique et ne nécessitait aucun contrôle du pH. Cette réaction peut servir de plateforme pour l'obtention de CNMs fonctionnels, tout en permettant d'introduire une grande variété de groupements réactifs.<sup>144</sup>

#### I.2.3.4. Modifications par ouverture de cycle : oxydation au périodate

L'oxydation au métapériodate permet d'introduire des fonctions aldéhydes sur la cellulose en procédant à la scission de la liaison entre les carbones C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> du cycle cellulosique via l'action du métapériodate de sodium (NaIO<sub>4</sub>) (Figure I. 45).



**Figure I. 45 : Mécanisme de l'oxydation de la cellulose par le périodate.**

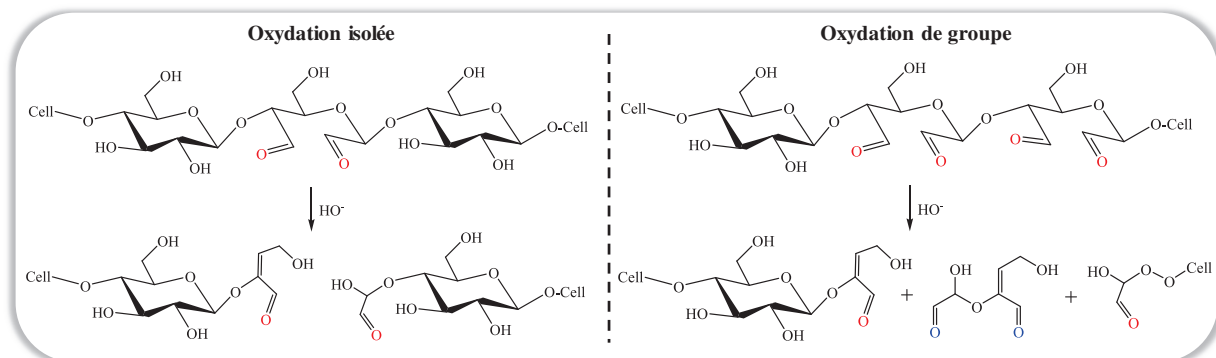
Cette réaction possède l'avantage d'être réalisable en milieu aqueux et à température ambiante, le milieu réactif devant être gardé dans l'obscurité afin de limiter la dégradation de l'ion périodate par la lumière. Le degré d'oxydation (DO), que l'on définit comme étant le rapport entre le nombre de moles d'aldéhydes générés et le nombre de moles d'AGU, est fonction de la concentration en périodate, de la température ainsi que du temps de réaction.<sup>145</sup> Dans le cas où cette oxydation est totale, le produit est appelé « dialdéhyde cellulose » à cause de la formation supposée de deux fonctions aldéhydes lors de l'ouverture du cycle. Cependant, dès 1951, Rowen *et al.*<sup>146</sup> montrèrent dans une étude spectroscopique l'absence de ces fonctions aldéhydes sous leur forme libre. En effet, les aldéhydes sont très réactifs et se recombinaient avec l'eau ou les groupements hydroxyles avoisinants en formant des liaisons hémiacétals intra ou intermoléculaires. Cela implique qu'il est difficile d'observer les fonctions aldéhydes en spectroscopie FT-IR ou RMN (CP-MAS).<sup>147</sup>

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer le degré d'oxydation (DO). La technique la plus répandue pour les polysaccharides utilise la réaction de l'hydroxylamine hydrochloride ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) avec les aldéhydes générés par l'oxydation au périodate.<sup>148</sup> Cette réaction mène à la libération d'une molécule d'HCl par unité aldéhyde ayant réagi avec l'hydroxylamine, en formant une oxime, dont le dosage permet de calculer le DO. Le suivi de la quantité de périodate réagi peut aussi être effectué par spectrométrie UV visible afin de calculer la valeur du DO. Une méthode de mesure par RMN  $^{13}\text{C}$  du solide (CP-MAS), applicable à une large gamme de substrats possédant des cristallinités et des morphologies différentes a aussi été développée par Leguy *et al.*<sup>145</sup>. Dans leur étude, les auteurs comparaient les différentes méthodes de mesure de DO (UV, CP-MAS, dosage à l'hydroxylamine) et montraient une bonne adéquation entre les DO obtenus avec les techniques UV et CP-MAS. Ils concluent que, pour une meilleure fiabilité, le dosage à l'hydroxylamine doit être effectué en milieu tamponné (pH~5) afin d'éviter les phénomènes d'hydrolyses en milieu acide.

Le DO augmente avec le temps de réaction<sup>149</sup> et l'oxydation périodate affecte la cristallinité de la cellulose, avec l'obtention d'une cellulose totalement amorphe pour  $\text{DO} > 0,8$  (*Cladophora*).<sup>150</sup> Dans le cas d'une pâte à papier bisulfite, l'intégrité structurelle et cristalline des nanomatériaux est préservée jusqu'à des valeurs de DO supérieures à  $\text{DO} = 0,3-0,4$ . Ceci indique que l'oxydation est réalisée exclusivement en surface en dessous de ces valeurs de DO (I.2.1.3.c), page 50).<sup>151</sup> Si le principal inconvénient du périodate réside dans sa toxicité, il peut néanmoins être régénéré et recyclé en présence d'hypochlorite de sodium.<sup>152</sup> Les aldéhydes générés par oxydation périodate peuvent réagir avec les hydroxyles voisins pour former un réseau hémiacétal entraînant la réticulation partielle du matériau et se traduisant généralement par une agrégation des nanofibrilles entre elles, un caractère moins stable en suspension, ainsi que par de meilleures propriétés mécaniques.<sup>153</sup>

Potthast *et al.*<sup>154</sup> ont indiqué que la cellulose oxydée se dégradait rapidement en conditions basiques sous l'effet de réactions de  $\beta$ -alcoxy éliminations dont le procédé est détaillé sur la Figure I. 46. L'oxydant attaquant les fonctions AGU de manière aléatoire, deux types d'oxydations sont possibles : i) l'oxydation isolée, ii) l'oxydation de groupe. Lors de la première, les réactions de  $\beta$ -alcoxy

éliminations mènent à une conservation du nombre d'aldéhydes liés à la cellulose. Dans le deuxième cas, le nombre d'aldéhydes liés à la cellulose diminue grandement. Enfin, Liu *et al.*<sup>155</sup> ont récemment tiré parti de ce phénomène pour former des CNCs grâce à l'oxydation périodate de cellulose séquencée en milieu basique (pH=10).

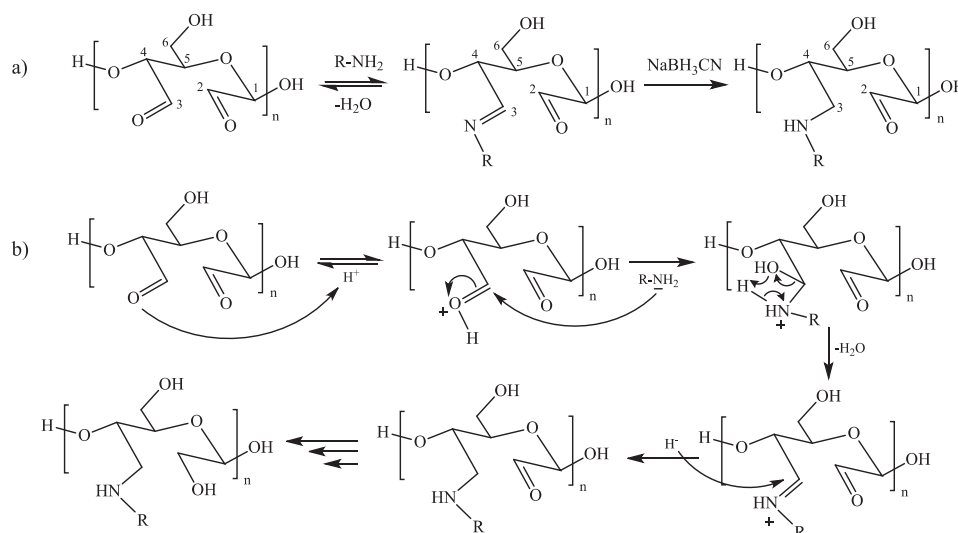


**Figure I. 46 : Procédé de  $\beta$ -élimination se produisant à partir d'AGU ayant subi une oxydation isolée ou de groupe par le périodate. Adapté de Potthast *et al.*<sup>154</sup>**

L'activité réduite du périodate en milieu alcalin mène à l'oxydation préférentielle des zones amorphes de la cellulose, et à leur fragmentation via  $\beta$ -alcoxy élimination, générant ainsi des CNCs.

#### 1.2.3.5. L'amination réductrice sur la cellulose oxydée périodate

L'amination réductrice (AR) est une approche versatile permettant la synthèse de nombreux composés aminés. Elle fait réagir un aldéhyde, ou une cétone, avec une amine pour former une base de Schiff (imine), qui pourra ensuite être réduite pour permettre d'obtenir une liaison amine (Figure I. 47).



**Figure I. 47 : Greffage d'une amine sur la cellulose oxydée périodate par AR : a) imination suivie par la réduction (ici par  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ). La partie b) décrit le mécanisme de la réaction. Thèse de J. Leguy.<sup>156</sup>**

Dans ce projet, les polyélectrolytes que l'on souhaite greffer à la cellulose possèdent des fonctions amine réactives qui réagiront avec des aldéhydes formés à la surface de la cellulose par oxydation au périodate.

### a) Généralités sur l'amination réductrice

Il est possible de faire varier plusieurs paramètres clés dans la réaction d'AR : i) la nature des réactifs, ii) la nature du réducteur, iii) le solvant, iv) le pH lorsque la réaction est effectuée dans l'eau.

#### ▪ Influence de la nature des réactifs

Pelter *et al.*<sup>157</sup> ont observé que la réaction d'AR a bien lieu pour la plupart des amines primaires et secondaires mais qu'elle est lente pour les amines aromatiques et les amines faiblement basiques. De plus, les carbonyles fortement substitués comme la diaryl-cétone possèdent une faible réactivité du fait de leur encombrement stérique. A l'inverse, les aldéhydes aromatiques et aliphatiques sont eux très réactifs vis-à-vis de toutes sortes d'amines primaires ou secondaires. En effet, l'AR d'aldéhydes avec les amines primaires est la plus rapide et donne généralement les rendements les plus élevés.<sup>158</sup> L'encombrement stérique joue donc un rôle important, aussi bien pour les amines que pour les aldéhydes impliqués dans la réaction. A titre d'exemple, les amines fortement substituées comme la diisopropylamine ne réagissent pas ou très peu.

#### ▪ Influence du réducteur

Les conditions opératoires doivent permettre une bonne discrimination entre la réduction de l'imine et celle de l'aldéhyde initial. Le réducteur, qui doit être stable dans les conditions de la réaction, joue un rôle prépondérant dans cet équilibre.<sup>157</sup>

NaBH<sub>4</sub> est un réducteur fort qui nécessite d'être utilisé en excès (jusqu'à 5 eq/aldéhyde) car il réduit aussi bien les imines que les carbonyles. Dès 1963 Schellenberg<sup>159</sup> décrivait son utilisation pour l'AR dans un mélange eau/acétone tamponné (pH=7) à 0°C, avec un succès particulier pour la réaction avec l'aniline. NaBH<sub>4</sub> est un réducteur réputé non sélectif, qui entraîne la réduction des carbonyles disponibles pour la réaction avant leur réaction avec l'amine.<sup>160</sup>

Le NaBH<sub>3</sub>CN possède une sélectivité pH dépendante, c'est-à-dire qu'il réduit préférentiellement les aldéhydes ou les imines dans certaines gammes de pH.<sup>161</sup> A pH 3-4 il réduit efficacement les aldéhydes et les cétones. A pH 6-8 les imines, qui sont préférentiellement protonées par rapport aux aldéhydes moins basiques, sont réduites au détriment des carbonyles.<sup>162</sup> La limitation principale de NaBH<sub>3</sub>CN réside dans sa haute toxicité du fait de la production de dérivés HCN et NaCN lors de l'AR. En dépit de cet inconvénient, le NaBH<sub>3</sub>CN reste un réducteur couramment utilisé en laboratoire.<sup>160</sup>

Le triacétoxyborohydride (CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>BHNa est un réducteur non toxique qui ne nécessite pas de précautions de rejet, à l'inverse de NaBH<sub>3</sub>CN.<sup>162</sup> Cependant, il ne peut pas être utilisé en milieu aqueux car il se décompose au contact de l'eau. Il réagit aussi avec le méthanol et dans une moindre mesure avec l'éthanol et l'isopropanol. Il réduit préférentiellement les imines par rapport aux aldéhydes et pas du tout les cétones, à l'exception de certaines.<sup>158</sup> Le caractère sélectif de ce réducteur est imputé à la présence des groupements électroattracteurs acétoxy qui stabilisent la liaison B-H.

Le  $\alpha$ -picoline borane (ou complexe picoline-borane) est une alternative proposée par Sato *et al.*<sup>163</sup> qui est utilisable dans l'eau à température ambiante (Figure I. 48).

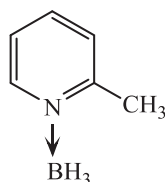


Figure I. 48 : Structure chimique du  $\alpha$ -picoline-borane.

Le composé réduit de manière préférentielle les imines par rapport aux carbonyles. Même s'il est toxique, il ne forme pas de sous-produits à base de cyanures et il est disponible commercialement.

- Influence du solvant et du pH

La formation d'une imine s'accompagne de la formation d'une molécule d'eau. Pour déplacer l'équilibre vers la formation d'imines, il est donc préférable d'utiliser des solvants non aqueux comme le dichloroéthane, le THF, le DMF ou l'acétonitrile.<sup>158,163</sup>

Néanmoins, la réaction peut quand même être réalisée dans l'eau en milieu légèrement acide, dans la mesure où l'addition d'un acide en quantité catalytique (généralement AcOH) favorise la formation des imines.<sup>157,158</sup> Cette imine est considérablement plus basique que l'aldéhyde initial, et sera donc protonée préférentiellement, ce qui permettra à la réduction de se faire sur l'imine au dépend de l'aldéhyde.<sup>159</sup> Cependant certains auteurs évoquent la nécessité de faire réagir l'amine sous sa forme non protonée pour favoriser son attaque nucléophile.<sup>164</sup> Un compromis doit donc être trouvé au niveau du pH afin de permettre la déprotonation de l'amine et la formation de l'imine.<sup>165</sup>

b) Réaction d'amination réductrice sur la cellulose oxydée périodate

Plusieurs travaux ont examiné l'AR de surfaces de cellulose dialdéhyde, en faisant varier les amines utilisées ainsi que les conditions de réaction (Tableau I. 6).

Tableau I. 6 : Comparatif d'études portant sur l'AR avec de la cellulose oxydées périodate.

Substrat oxydé (DO)	Amine	nNH <sub>2</sub> / nC=O	Réducteur	Solvant (pH)	N greffé/ C=O	Référence
MFC (0,15-0,40)	Benzylamine	>10	NaBH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O (6)	0,50	Guigo <sup>151</sup>
CNC (0,10-0,72)	PEG-NH <sub>2</sub>	4	NaBH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O (6,3)	0	Azzam <sup>166</sup>
MFC (0,63)	Aliphatiques	10	2-picoline borane	H <sub>2</sub> O (4,5)	0,10-0,23	Sirvio <sup>165</sup>
MFC (0,27-0,62)	T Girard	10	Aucun	H <sub>2</sub> O (4,5)	0,60-0,89	Liimatainen <sup>167</sup>
MFC (0,8-1,76)	Ethanolamine, butylamine, benzylamine	5	NaBH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O (6)	0,61-0,69	Leguy <sup>156</sup>
Gels de cellulose (0,02-0,06)	PAH	2,7-3,5	NaBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O (5)	0,35-0,96 <sup>a</sup>	Kim <sup>168</sup>
Dextrane (0,12-0,48)	Oligoamines	0,5-2	NaBH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O (11)	> 0,8	Azzam <sup>169</sup>

<sup>a</sup> valeur d'IEC exprimée en meq.g<sup>-1</sup> (mmol.g<sup>-1</sup>).

Guigo *et al.*<sup>151</sup> ont ainsi greffé de la benzylamine sur des MFC oxydées à des DO compris entre 0,15 et 0,4, à pH=6, en utilisant un excès de NaBH<sub>3</sub>CN (6 eq/AGU) ainsi qu'un large excès d'amines (>10 eq/aldéhyde). La fonctionnalisation des MFC oxydées par la benzylamine avait pu être nettement observée en RMN <sup>13</sup>C CP-MAS. Le greffage de Jeffamines (PEG-NH<sub>2</sub>) sur des CNCs a aussi été réalisé dans des conditions similaires (pH=6,3, 4 eq NaBH<sub>3</sub>CN/aldéhydes ; 4 eq amine/aldéhyde), sans pour autant que le greffage ne soit détecté en FT-IR et CP-MAS.<sup>166</sup> L'obtention de CNCs plus fins et non oxydés à l'issue de l'AR suggérait alors que les chaînes de surface fonctionnalisées s'étaient solubilisées suite à la réaction.

Sirvio *et al.*<sup>165</sup> ont décrit la formation de CNCs à partir de pâte de bois par une réaction séquencée d'oxydation périodate suivie par une AR. Les auteurs ont ainsi greffé des amines aliphatiques (10 eq/aldéhyde) à pH=4,5, en utilisant le  $\alpha$ -picoline borane comme réducteur avec une conversion de 10 à 23% des aldéhydes initiaux en amines. La même équipe a notamment utilisé le réactif T de Girard qui est un hydrazide ne nécessitant pas d'ajout de réducteur, dans des conditions similaires (Figure I. 49).<sup>167</sup> Une conversion de 60-89% des aldéhydes en groupements cationiques a ainsi été obtenue.

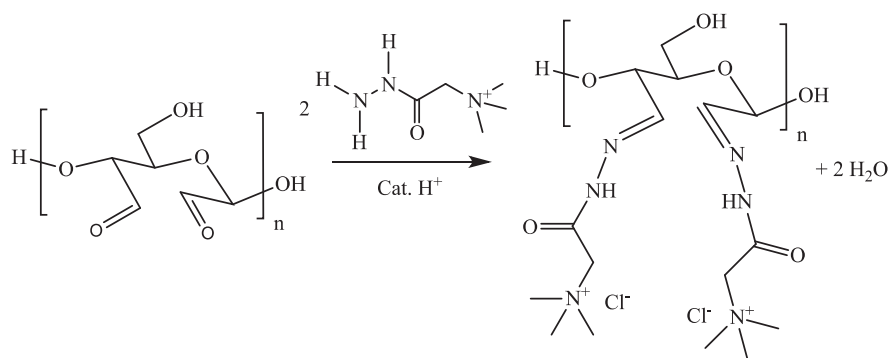


Figure I. 49 : Cationisation de la cellulose oxydée périodate par le réactif T de Girard. Liimatainen *et al.*<sup>167</sup>

Le solvant de réaction privilégié étant généralement l'eau, la question de l'influence du pH reste encore à explorer. Si la plupart des auteurs utilisent l'ajout d'un acide dans le but d'obtenir un aldéhyde protoné plus réactif,<sup>168</sup> d'autres travaux ont montré que l'AR pouvait aussi se faire efficacement à pH basique.<sup>169,170</sup> Dans le cas des dextrans oxydés périodate, divers oligoamines ont été greffées à pH=11 avant que la base de Schiff formée ne soit réduite par NaBH<sub>4</sub>. L'analyse élémentaire a permis de mesurer que plus de 80% des amines introduites avaient ainsi été couplées. Kim *et al.*<sup>171</sup> ont aussi questionné l'influence du pK<sub>a</sub> de l'amine sur la formation de l'imine avec la cellulose oxydée.

#### I.2.4. Conclusion sur la modification chimique de la cellulose

Parmi les nombreuses méthodes de modifications chimiques de surface de la cellulose existantes, les réactions faisant intervenir les hydroxyles possèdent une efficacité limitée dans l'eau (DS faibles), et nécessitent souvent l'utilisation d'un activateur. La réaction d'oxydation au périodate permet de générer des fonctions aldéhydes réactives en milieu aqueux mais peut néanmoins entraîner la

dégradation partielle des nanomatériaux, notamment à pH basique, via des réactions de  $\beta$ -alcoxy élimination pouvant générer des fragments solubles.<sup>154</sup>

La réaction d'amination réductrice a été largement étudiée pour permettre une fonctionnalisation efficace de la cellulose dialdéhyde par des composés aminés via la formation d'une imine. Elle est typiquement réalisée à pH légèrement acide et utilise un réducteur afin de produire une liaison amine stable à tous pH. Cependant, l'influence du pH sur la réaction semble encore à explorer, le succès de certains couplages à pH basique suggérant qu'il occupe un rôle clé.<sup>169</sup>



### **I.3. Les membranes électrolytes**

Les membranes électrolytes ou membranes échangeuses d'ions sont des matériaux qui interviennent dans la conduction d'espèces ioniques au sein de dispositifs électrochimiques comme les piles à combustibles, les batteries à flux redox ou métal-ion. Le mode de fonctionnement de ces technologies nécessite que les ions produits à l'anode et la cathode puissent être séparés et conduits spécifiquement au sein de l'électrolyte polymère.<sup>172</sup> Dans le cas des batteries métal-ions, ces espèces ioniques peuvent être des ions métalliques alcalins ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) alors que les piles à combustible conduisent des ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  et que les technologies à flux redox conduisent des espèces possédant différents degrés d'oxydation comme le vanadium ( $\text{V}_2^+$ ,  $\text{V}_3^+$ ).

Afin de pouvoir conduire ces ions, les polymères utilisés doivent nécessairement posséder un grand nombre de fonctions dissociables en espèces ioniques capables de diffuser au sein d'un matériau hydraté. Ces groupements peuvent être anioniques ou cationiques selon l'ion mobile (ou contre-ion) au sein de l'électrolyte polymère. Les systèmes dans lesquels une fonction ionique est immobilisée de manière covalente sur une chaîne polymère sont appelés des électrolytes polymères « single-ion ».<sup>173</sup> Ils disposent d'un récepteur anionique ou cationique qui interagit préférentiellement avec le contre-ion, en permettant la conduction ionique et ils peuvent, ou non, contenir un solvant de bas poids moléculaire comme l'eau (single-ion solvatoé ou sec).<sup>174</sup>

Dans le cas particulier des membranes électrolytes de piles à combustibles, les paramètres importants à optimiser sont : i) l'IEC (défini en I.1.1, page 17), ii) le gonflement en milieu hydraté, iii) la résistance mécanique, iv) la stabilité thermique et chimique du polymère, v) les propriétés barrières à  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ .

Nous détaillerons ici les types de membranes électrolytes polymères les plus utilisées, en présentant notamment les membranes échangeuses de cations (MEC) puis les membranes échangeuses d'anions (MEA). Nous détaillerons ensuite les principales propriétés de nanopapiers cellulosiques et nous verrons qu'ils peuvent représenter une véritable alternative pour la production de membranes échangeuses d'ions.

#### **I.3.1. Les membranes ionomères à base de polymères perfluorés et aromatiques**

Cette partie présente les électrolytes polymères les plus utilisés pour la conduction ionique, en les classant en deux groupes distincts. Les membranes échangeuses de cations (MEC), ou membranes anioniques, sont constituées d'un polymère contenant des fonctions anioniques qui sont directement attachées de manière covalente au squelette carboné et capables d'échanger des cations.

A l'inverse, les membranes échangeuses d'anions (MEA), ou membranes cationiques, sont des polyélectrolytes chargés positivement qui conduisent des espèces anioniques tels que  $\text{HO}^-$  et  $\text{Cl}^-$ .

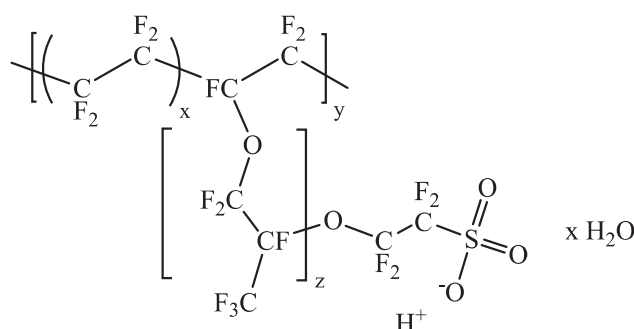
### I.3.1.1. Les membranes échangeuses de cations

Il s'agit du type de membranes notamment utilisées dans la fabrication de piles à combustible, ce qui implique qu'elles doivent posséder différentes propriétés : (a) une conductivité protonique élevée ( $> 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ), (b) une conductivité électronique faible, (c) une perméabilité faible à  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ , (d) une stabilité chimique et électrochimique élevée, (e) un transport aqueux (gonflement adéquat), (f) une résistance mécanique sur une gamme large de taux d'hydratation, (g) un coût suffisamment faible.<sup>4</sup>

Parmi la grande variété de groupements anioniques utilisables pour la conduction cationique (carboxylates, phosphonates, phosphates, sulfates) les polymères sulfonés sont les plus largement utilisés car ils remplissent la plupart des conditions préalablement citées.

#### a) Les membranes anioniques perfluorosulfonées (membranes PFSA)

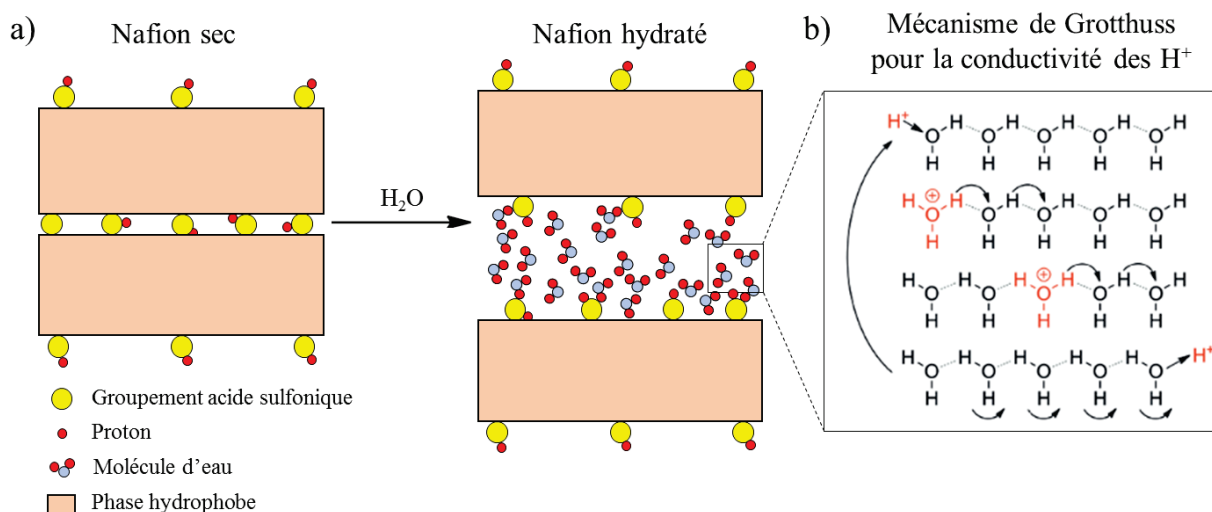
Les membranes anioniques les plus couramment utilisées sont à base de polymères perfluorosulfonés qui contiennent des groupements acide sulfonique ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) hydrophiles attachés à un squelette fluoré hydrophobe. L'exemple le plus connu est celui du Nafion (DuPont) qui est l'ionomère de référence pour la conductivité protonique (Figure I. 50).



**Figure I. 50 : Structure chimique du Nafion.**

Les fonctions acides sulfoniques hydrophiles sont des supers acides qui interagissent fortement avec l'eau, entraînant leur dissociation totale même en milieu faiblement hydraté (humidité relative faible). Ceci permet au Nafion de posséder une conductivité protonique élevée ( $\sim 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ ) tout en bénéficiant d'un gonflement modéré (21%) dans les conditions d'opérations usuelles ( $T=60-90^\circ\text{C}$ , humidité relative :  $\text{HR}=50-100\%$ ).<sup>175</sup> Sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) se situe autour de  $100^{176}-125^\circ\text{C}^{177}$  selon le taux d'hydratation et il présente une contrainte à la rupture de 25 MPa, un module d'Young de 64 MPa à  $\text{HR}=100\%$  et  $T=100^\circ\text{C}$ .<sup>178</sup>

Une nanostructuration du matériau sous la forme de canaux ioniques de quelques nm de section, est obtenue lors de l'hydratation du Nafion grâce à la présence de domaines perfluorés hydrophobes et de domaines ioniques ( $-\text{SO}_3^-$ ) hydrophiles. Lorsque l'hydratation est suffisante, un seuil de percolation de ces canaux ioniques est atteint et permet alors la diffusion des protons entre les domaines hydrophiles via des canaux hydratés (Figure I. 51. a)).<sup>179,180</sup>



**Figure I. 51 : a) Schématisation de l'hydratation d'une membrane de Nafion. Adapté de Sood *et al.*<sup>181</sup>, b) Mécanisme de Grotthuss pour la conduction des H<sup>+</sup>. Issu de Miyake *et al.*<sup>182</sup>**

Lorsque la quantité d'eau augmente, la taille des canaux devient suffisante pour permettre à de l'eau libre d'y diffuser et la conductivité protonique est alors contrôlée par un mécanisme dit « de Grotthuss » (Figure I. 51. b)). Ce mécanisme se caractérise par un déplacement des charges H<sup>+</sup> en excès de proche en proche par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes des molécules d'eau, ce qui a pour effet d'augmenter la conductivité. Le Nafion, qui est un copolymère statistique, est classé en tant que ionomère car il possède une fraction faible mais suffisante de fonctions ionisables, donc une IEC faible (~0,9-1 mmol.g<sup>-1</sup>) le long de la chaîne macromoléculaire.<sup>172</sup>

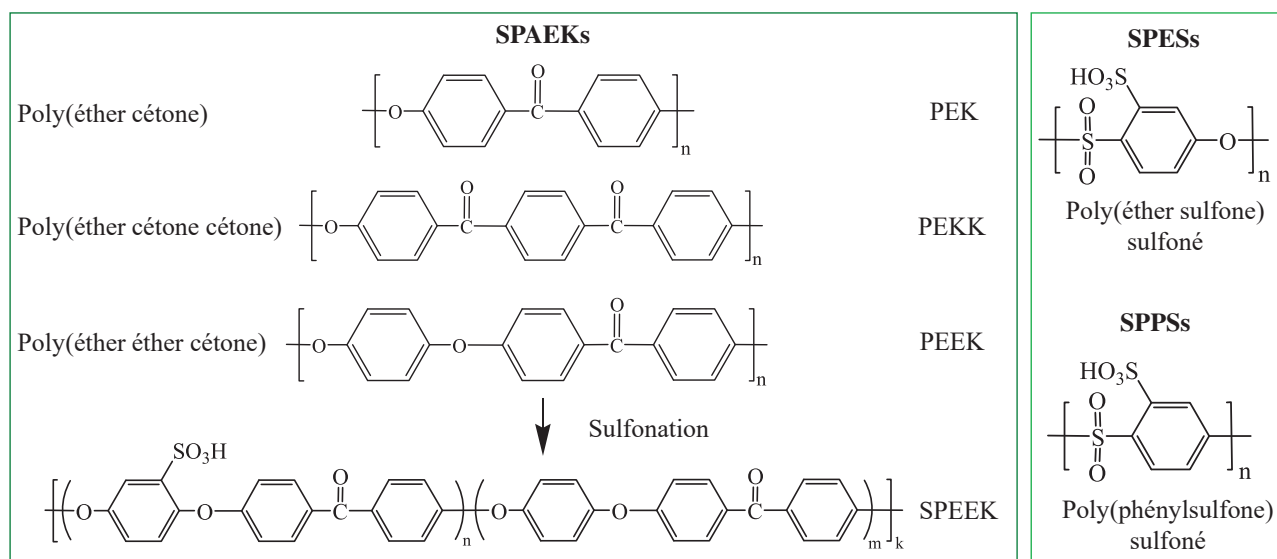
Il existe des types de membranes similaires ayant été développées par d'autres entreprises : Aciplex (Asahi Kasei), Flemion (Asahi Glass) et Aquivion (Solvay). Le Nafion est l'archétype le plus connu parmi les ionomères de la classe des PFSA qui comprend une large variété d'architectures et de propriétés chimiques.<sup>183</sup>

Malgré sa conductivité protonique élevée, il possède certains inconvénients comme son prix élevé, lié à un procédé de fabrication polluant et complexe, et une mauvaise recyclabilité due à sa structure fluorocarbonée.<sup>184</sup> De plus, la conductivité du Nafion, qui est déterminée par la quantité d'eau présente dans les canaux, chute pour des températures supérieures à 100°C ou inférieures à 0°C.<sup>4</sup> Enfin il possède une stabilité mécanique et thermique limitée à haute température (T>100°C) ainsi qu'une faible stabilité chimique.<sup>183,185</sup>

b) Les autres types de membranes anioniques hydrocarbonées

- Les membranes polymères aromatiques poly(arylènes) sulfonées :

Cette classe de matériaux se divise en plusieurs familles de polymères sulfonés : a) les poly(éther cétone) (SPEK), b) les poly(éther éther cétone) (SPEEK), c) les poly(éther cétone cétone) (SPEKK), d) les poly(phénylsulfone) (SPPSs), e) les poly(éther sulfone) (SPESs). La structure chimique de ces polymères aromatiques est détaillée sur la Figure I. 52.



**Figure I. 52 : Structures chimiques des membranes aromatiques sulfonées.**

Les canaux ioniques formés dans ces matériaux sont plus étroits et moins bien interconnectés que pour le Nafion du fait de la présence d'une quantité moins élevée de zones de séparation de phases hydrophiles/hydrophobes.<sup>4</sup> Malgré leur coût plus réduit, ces électrolytes polymères nécessitent souvent des taux d'hydratation plus importants que les PFSA pour obtenir une conductivité élevée, ce qui augmente généralement le gonflement et mène à des propriétés mécaniques inférieures.<sup>172</sup> Cette limitation peut être surmontée en produisant des structures à blocs,<sup>186,187</sup> en intégrant les fonctions hydrophiles dans des chaînes pendantes et en utilisant des agents réticulants. On obtient alors des propriétés mécaniques et une conductivité élevées, tout en conservant un gonflement limité.

Les polyarylènes sulfonés peuvent aussi être associés à une faible fraction de polymères compatibles non-sulfonés en voie fondue afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques et viscoélastiques et de limiter le gonflement, sans trop altérer la conductivité.<sup>172</sup>

- Les polyimides aromatiques sulfonés (SPI)

Les polyimides (PI) aromatiques possèdent une stabilité thermique et chimique élevées et peuvent être sulfonés le long de la chaîne polymère ou par l'introduction de fonctions pendantes (Figure I. 53). Malgré leur prix bas, leur principal inconvénient réside dans leur faible stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse des fonctions imides dans les conditions d'opération d'une pile à combustible. La stabilité hydrolytique des PI peut être améliorée en augmentant la densité électronique sur le carbonyle de différentes manières : a) en modifiant l'hétérocycle à 5 carbones (phtalique) en un hétérocycle à 6 carbones (naphtalénique), b) par l'introduction d'une fonction sulfure dans la chaîne principale, c) par l'ajout de groupements aliphatiques volumineux pendants ou sur la chaîne polymère, d) en modulant le type de substituant avec des groupements de type benzophénone ou avec d'autres architectures aromatiques.<sup>4</sup> Cependant, ces actions ont généralement pour effet de diminuer l'IEC du matériau, ce qui est peu désirable dans le cas d'un électrolyte polymère.<sup>185</sup>

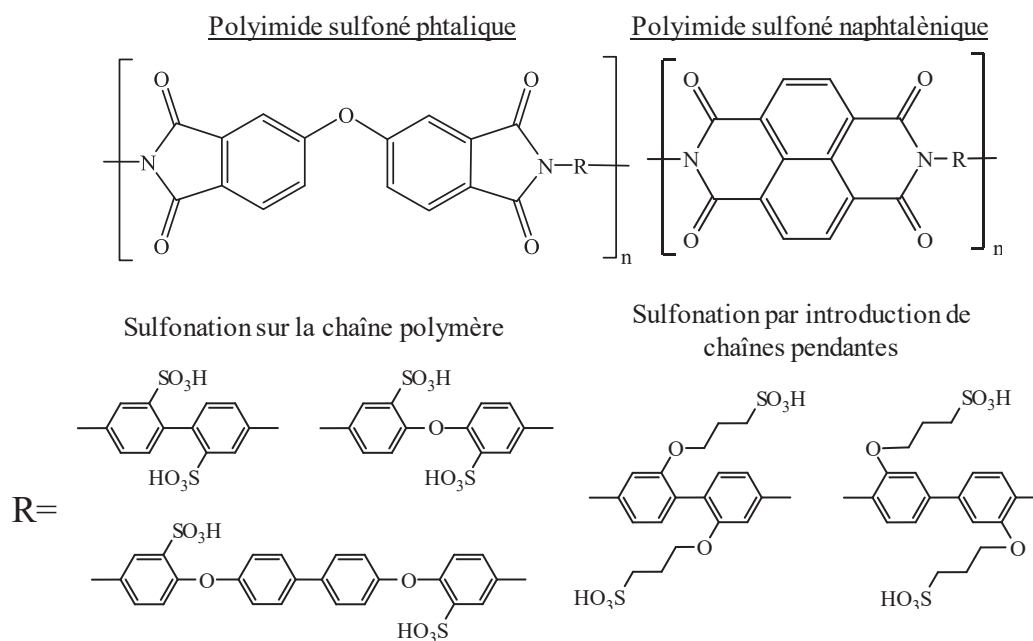


Figure I. 53 : Structures typiques des SPI et exemples de substituants sulfonés. Issu de Yin *et al.*<sup>185</sup>

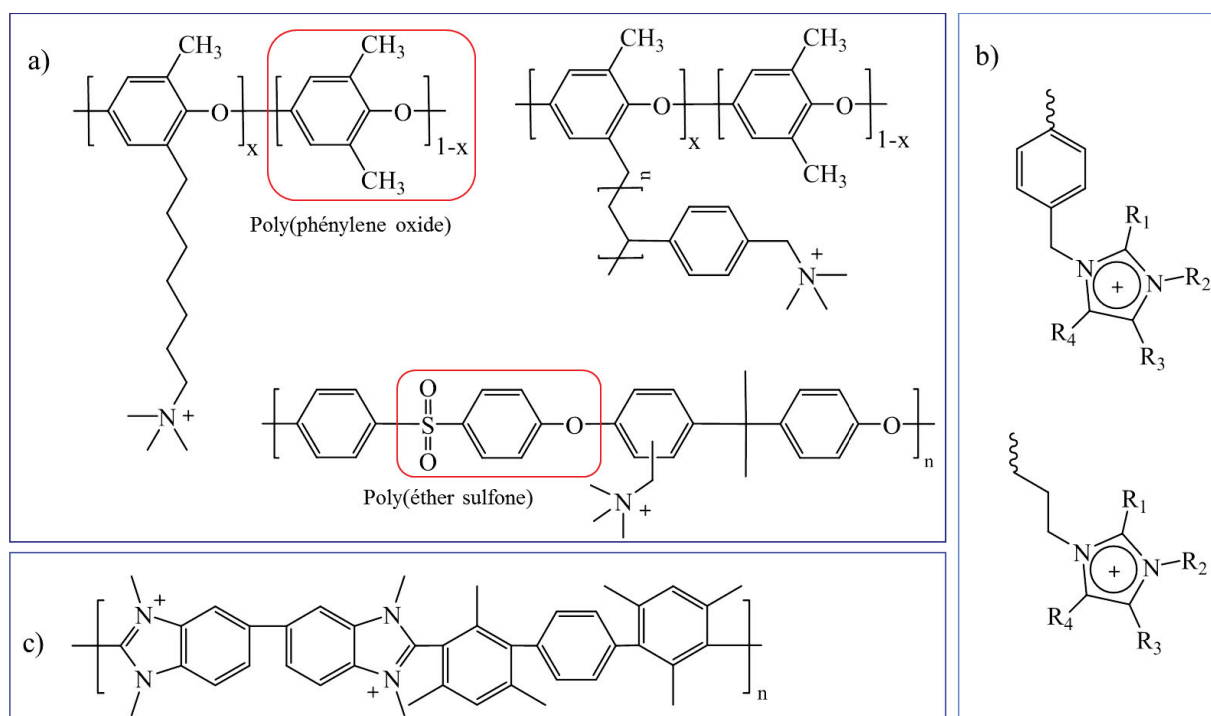
### I.3.1.2. Les membranes électrolytes cationiques (échangeuses d'anions)

Ces systèmes sont utilisés dans la fabrication de piles à combustibles et sont généralement préparées à partir d'électrolytes polymères chargés positivement qui sont presque exclusivement des composés azotés possédant les groupements suivants : a) les ammoniums quaternaires, b) les systèmes aromatiques comme l'imidazolium, le benzimidazolium ou le pyridinium, c) les guanidiniums.<sup>188</sup> Il existe aussi des systèmes à base de cations sulfoniums, phosphoniums ou phosphazène mais ceux-ci sont plus rares.

Les systèmes cationiques contenant des ammoniums quaternaires sont les plus simples à synthétiser et possèdent la plus grande multiplicité de structures et d'architectures. Les MEA ont deux inconvénients majeurs : elles disposent généralement d'une conductivité des ions  $\text{HO}^-$  limitée et d'une mauvaise stabilité en milieu alcalin ( $\beta$ -élimination de Hofmann).<sup>172</sup>

L'augmentation de la conductivité de ces systèmes en ions  $\text{HO}^-$  a été permise en s'inspirant de la structure du Nafion, c'est-à-dire en développant des structures possédant des chaînes pendantes quaternisées. L'ajout de *spacers* aliphatiques ou aromatiques, comme du poly(oxyde de phénylène) ou des PEKs, entre les groupements ioniques et le squelette aromatique permet l'amélioration de la stabilité chimique des fonctions alkylammoniums en milieu alcalin.<sup>189</sup> Certaines de ces structures sont détaillées sur la Figure I. 54.a).

Les systèmes possédant un plus grand nombre d'azotes comme les guanidiniums sont réputés plus stables du fait de la stabilisation par résonance des N voisins. Certains polymères contenant ces groupements ont donc été développés dans le but de réduire les phénomènes de  $\beta$ -élimination en milieu alcalin.<sup>190,191</sup>



**Figure I. 54 : a) Exemples de structures aromatiques de membranes contenant des ammoniums quaternisés.<sup>192</sup> b) groupements cationiques benzylimidazolium (haut) et alkylimidazolium (bas).<sup>188</sup> c) structure du poly(benzimidazolium) (PBI) HMT-PDMBI stabilisé.<sup>193</sup>**

Les imidazoliums sont des composés hétérocycliques qui peuvent être fonctionnalisés sur toutes les positions du cycle, ce qui peut notamment permettre de réticuler le système (Figure I. 54.b)). Lorsque les positions situées en R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont toutes occupées par des atomes d'hydrogène, le composé est particulièrement instable vis-à-vis de l'attaque des HO<sup>-</sup>. Remplacer ces hydrogènes par des groupements aliphatiques (méthyle, butyle ou isopropyle) permet d'augmenter la stabilité du polymère en milieu basique. Cependant, l'ajout de groupements trop volumineux conduit à une plus mauvaise dissociation des anions dans le matériau.<sup>188</sup> Des MEA contenant des systèmes à base de poly(benzimidazole) ont montré d'excellentes propriétés de stabilité en milieu alcalin, ainsi qu'une conductivité de 9,7 mS.cm<sup>-1</sup> entre 25 et 80°C (Figure I. 54. c).<sup>194</sup>

La faible conductivité des MEA en comparaison des MEC se justifie souvent par : a) la plus faible mobilité des ions HO<sup>-</sup> par rapport aux H<sup>+</sup>, b) les faibles taux de dissociation des groupements hydroxydes d'ammoniums comparé aux acides sulfoniques (-SO<sub>3</sub>H), qui sont des acides forts hautement dissociés dans l'eau. La conductivité ionique étant dépendante de la mobilité et de la concentration ionique, il est possible de compenser une faible mobilité ionique en augmentant l'IEC du matériau. Cependant, cela conduit souvent à une augmentation du gonflement de la membrane, et donc à des propriétés mécaniques amoindries. Varcoe *et al.*<sup>188</sup> indiquent que la dissociation des ions HO<sup>-</sup> est souvent largement sous-estimée. En effet, les ammoniums quaternaires ne contenant pas de liaisons N-H devraient être assimilés à des bases fortes totalement dissociées, certaines étant déjà utilisées comme telles pour des applications de catalyse de réactions organiques.

### I.3.2. Les membranes électrolytes à base de nanocellulose

Dans la dynamique actuelle de développement durable, les électrolytes polymères à base de matériaux biosourcés possèdent un intérêt fort du fait de leur coût réduit, de leur abondance et parce qu'ils sont issus de matières premières renouvelables. Grâce à leur stabilité thermique et chimique et à leurs propriétés mécaniques, les CNMs ont émergé comme étant des alternatives sérieuses à l'utilisation du Nafion pour la fabrication de MEP et de MEA.

#### I.3.2.1. Les nanopapiers de cellulose

L'appellation « nanopapier » désigne une membrane constituée de nanomatériaux de cellulose (1–100 nm) et dont les propriétés dépendent de plusieurs paramètres : a) le type de nanomatériaux utilisés (CNCs, NFCs, MFCs), b) la ressource naturelle initiale (bois, cellulose bactérienne, tunicier, algues), c) de la méthode de préparation.

##### a) Préparation des nanopapiers

Les trois procédures les plus communément utilisées pour la fabrication de nanopapiers à partir de suspensions aqueuses de CNFs sont :

- L'évaporation d'une suspension de cellulose à l'air libre (Figure I. 55. a).<sup>195</sup>
- La filtration d'une suspension de CNFs suivie d'un séchage en étuve ou du pressage à chaud du gel hydraté obtenu (Figure I. 55. b).<sup>196</sup>
- La méthode semi-automatique « Rapid-Köthen » utilise une machine, ou *sheet former*, pour la préparation de feuilles par filtration sous vide, puis séchage à 93°C d'une pâte à papier. Elle permet une réduction de temps de préparation pour la mise en œuvre de papiers possédant des propriétés mécaniques élevées selon une méthode normalisée (ISO 5269).<sup>196</sup>

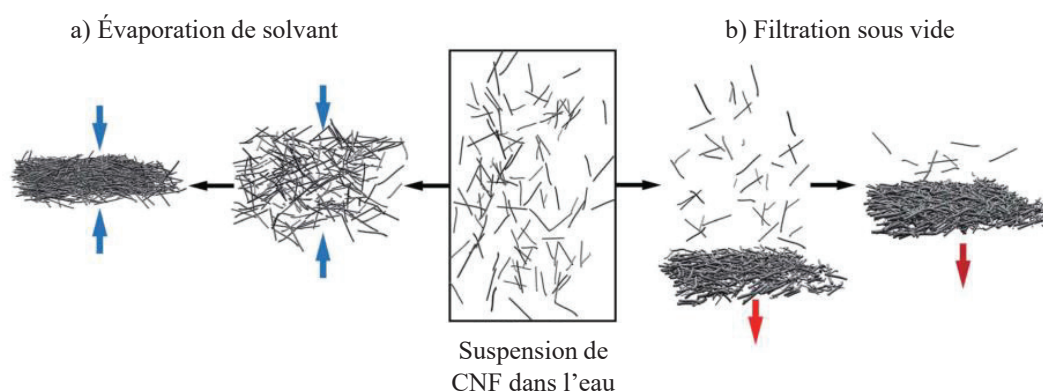


Figure I. 55 : Voies de préparation des nanopapiers : a) évaporation de solvant, b) filtration sous vide.

Adapté de Benítez *et al.*<sup>197</sup>

La première méthode s'appuie généralement sur l'augmentation lente et homogène de la concentration en CNF, et donc des interactions interfibrillaires, pour mener à un nanopapier. A l'inverse, la filtration sous vide consiste à retirer rapidement le solvant, ce qui implique que les fibrilles se concentrent

rapidement au fond en formant un réseau compact (Figure I. 55). Les essais de traction des membranes fabriquées selon ces deux procédés indiquent que la filtration sous vide mène à de meilleures propriétés mécaniques. Sehaqui *et al.*<sup>196</sup> ont attribué le gain d'élongation à la rupture à une meilleure orientation des nanofibrilles grâce à la minimisation des orientations hors du plan sous l'effet de la filtration. Les nanopapiers obtenus avec la méthode semi-automatique Rapid-Köthen présentent néanmoins les meilleures propriétés mécaniques.

Le principal désavantage de la filtration sous vide est la nécessité d'optimiser le procédé de filtration et de pressage (pression, temps, température). La méthode d'évaporation de solvant requiert quant à elle d'évaporer lentement pour éviter la formation de défauts dans la membrane, ce qui prend généralement plusieurs jours.

### b) Propriétés des nanopapiers

#### ▪ Propriétés barrières aux gaz

L'agencement des nanopapiers en un réseau relativement dense de nanomatériaux liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène leur confère d'excellentes propriétés barrières aux gaz, notamment O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.<sup>167,178</sup> Cette faible perméabilité est particulièrement importante dans le cas des membranes électrolytes utilisées au sein de piles à combustible qui utilisent ces deux gaz comme combustibles à chaque électrode (Figure A, page 13). Cette propriété dépend de l'organisation structurale des films : les CNCs sont par exemple plus perméables à l'oxygène que les NFCs avec 140,7 barrer pour l'une, contre 0,09 barrer pour l'autre.<sup>198</sup> Ceci est causé par le facteur de forme plus élevé des NFC qui favorise l'enchevêtrement et augmente ainsi la tortuosité.

Bayer *et al.*<sup>199</sup> ont notamment relevé des perméabilités à H<sub>2</sub> inférieures de 2 à 3 ordres de grandeur pour des membranes de CNCs et de NFCs par rapport au Nafion 212 avec ~0,1 barrer contre ~100 barrer à 80°C, respectivement.

#### ▪ Propriétés mécaniques

Les nanopapiers à base de CNCs et de NFCs possèdent une contrainte à la rupture élevée pouvant aller jusqu'à 214 MPa (HR=50%, E=13,2 GPa). Les propriétés mécaniques sont notamment liées au degré de polymérisation et donc à la masse molaire moyenne des NFCs utilisées. Une augmentation du DP induit alors généralement une amélioration de la contrainte à la rupture (de 129 à 24 MPa pour des DP respectifs de 410 à 1100).<sup>200</sup>

Le gonflement est un paramètre critique intervenant dans la fabrication de nanopapiers de cellulose qui sont des membranes hydrophiles. On le calcule de la manière suivante :

$$Q = \frac{m_{\text{hydraté}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{sèche}}}$$

Les nanopapiers subissent des gonflements considérables lorsqu'ils sont soumis à des HR importants ou immergés dans l'eau. L'absorption d'eau s'accompagne généralement d'une diminution non

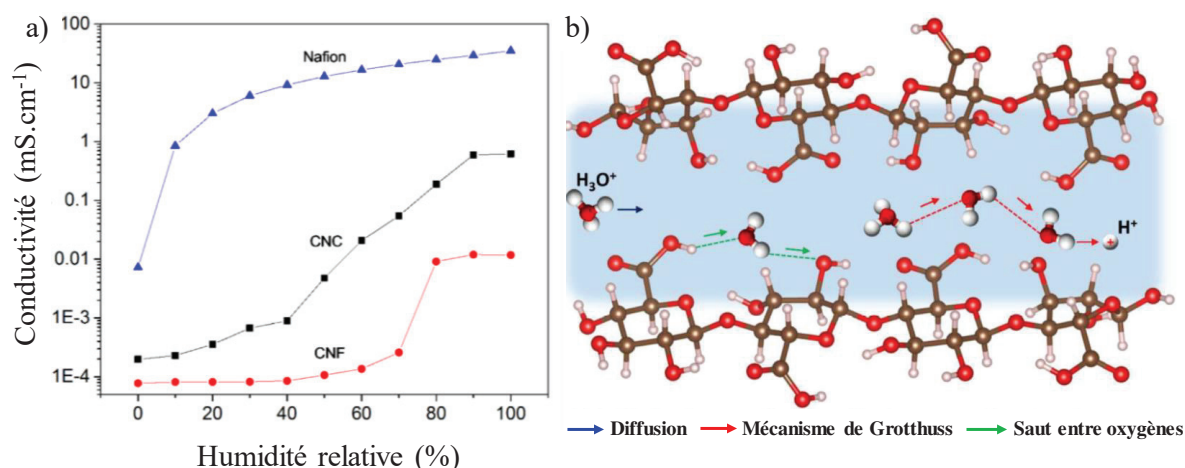


négligeable de la contrainte à la rupture, mais aussi d'une augmentation des valeurs d'élongation à la rupture.<sup>197</sup> A titre d'exemple, des nanopapiers de MFCs native voient leur contrainte à la rupture diminuer de 250 à 210 MPa et leur élongation à la rupture augmenter de 5,5 à 17,1 % lorsque l'HR varie de 5% à 85%.

Les mêmes tendances ont été observées avec des NFCs oxydées TEMPO. Le pH de la réaction d'oxydation joue cependant un rôle supplémentaire du fait de la présence de fonctions ioniques ( $-\text{COO}^-$ ) à la surface des nanofibrilles. Pour la plupart des nanopapiers, la diminution des propriétés mécaniques devient extrême lorsque l'HR atteint 99%, ou lors de l'immersion dans l'eau. Cet inconvénient a notamment pu être contourné par Toivonen *et al.*<sup>195</sup> grâce à la formation d'un nanopapier hybride CNF/chitosane (80/20, m/m) réticulé physiquement pour lequel une contrainte à la rupture de 100 MPa contre <5 MPa a été relevée à l'état hydraté (HR=100%).

- Conductivité protonique des nanopapiers

Les nanopapiers de cellulose pourraient être utilisés comme MEP car ils possèdent, en outre, de bonnes propriétés barrières aux gaz ( $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ ).<sup>199</sup> Les membranes de cellulose bactérienne possèdent généralement une faible conductivité de l'ordre de  $0,008 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $40^\circ\text{C}$  (HR=98%).<sup>86</sup> Les membranes à base de MFCs et de CNCs présentent des conductivités supérieures de  $0,05 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) et  $4,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $120^\circ\text{C}$ ), respectivement, à RH=100% (Figure I. 56, a).<sup>199</sup> Dans le cas des CNCs, la valeur élevée de la conductivité est justifiée par l'introduction de groupements acide sulfurique durant l'étape d'hydrolyse acide. Il y a alors une augmentation de l'hydrophilie, de l'acidité du matériau, ainsi que du nombre de porteurs de charges (Figure I. 56, b).



**Figure I. 56 : Conductivité protonique dans la nanocellulose. a) évolution de la conductivité en fonction de l'humidité relative ; b) schéma des possibles mécanismes de conduction protonique dans les CNMs.<sup>199</sup>**

Plus récemment, Guccini *et al.*<sup>201</sup> ont effectué des tests de conductivité en pile à combustible avec des NFC oxydées TEMPO possédant différentes concentrations en fonctions carboxylates de surface. Les conductivités ioniques obtenues sont de l'ordre de  $\sigma=1,2-1,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $T=30^\circ\text{C}$ , HR=95%). La présence de fonctions COOH et le facteur de forme élevé des nanofibrilles, comparé aux MFC, expliquent les valeurs de conductivités supérieures.

Les valeurs de conductivité relativement faibles indiquent que la nanocellulose ne possède pas de propriétés intrinsèques de conduction ionique. Il est donc nécessaire d'effectuer des traitements chimiques sur les nanopapiers afin de pouvoir concurrencer les membranes ionomères PFSA ou poly aromatiques industrielles.

### I.3.2.2. Membranes électrolytes à base de nanocellulose

Le Tableau I. 7 présente différents exemples de nanopapiers à base de nanocellulose avec leurs performances et leurs caractéristiques générales.

**Tableau I. 7 : Exemples de nanopapiers et membranes échangeuses d'ions à base de nanocellulose ainsi que leurs caractéristiques principales.  $\sigma_{\max}$  la contrainte à la rupture ; E le module d'Young.**

Substrat de cellulose	Polyélectrolyte/ ionomère	IEC (meq.g <sup>-1</sup> )	Gonflement (H <sub>2</sub> O)	RH [T]	$\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	Propriétés mécaniques	Ref.
Nafion	-	0,9-1,0	21%	50-100% [60-90°C]	~100	$\sigma_{\max}=25$ Mpa	175
MFCs	-	-	-	100% [100°C]	0,05	-	199
CNCs	-	-	-	100% [120°C]	4,6	-	201
NFCs	-	0,6-1,5	~50-250 %	95% [30°C]	1,2 - 1,4	-	201
BC	-	-	100%	98% [40°C]	0,008	-	86
BC	PSSA	1,91-2,25	154-170%	98% [40°C]	185	-	
NFCs	PAAc	~13	200-2100%	100% [T <sub>amb</sub> ]	270	$\sigma_{\max}=0,66-1,88$ Mpa	202
CNCs	SPAEEK	1,73	80%	100% [80°C]	242	E = 357 Gpa	203
BC	Nafion	0,6	-	98% [94°C]	140	-	204
BC	Fucoïdane	-	45%	98% [94°C]	1,6	E > 460 Mpa	205
CNCs	Ph-SPEEKK	1,81-1,93	94-111%	- [100°C]	210	$\sigma_{\max}=42,3$ Mpa	206

#### a) Membranes électrolytes nanocomposites

L'absence de conductivité ionique élevée pour les nanopapiers implique qu'il est généralement nécessaire de les modifier chimiquement, physiquement ou de les associer à des matériaux conducteurs d'ions pour améliorer leurs propriétés.

Gadim *et al.*<sup>86</sup> ont étudié les propriétés de nanocomposites à base de cellulose bactérienne (BC) et d'acide poly(styrène sulfonique) (PSSA) fabriquées par la polymérisation *in situ* du SSA dans la membranes de BC. Les matériaux présentaient une IEC de 2,25 mmol.g<sup>-1</sup> (meq.g<sup>-1</sup>), pour une conductivité protonique maximale dans le plan de 185 mS.cm<sup>-1</sup> (à 40°C, 98% HR). De l'acide polyacrylique a été incorporé à une suspension de CNF (3% massique) dans une approche similaire, permettant d'obtenir une conductivité élevée (270 mS.cm<sup>-1</sup>), pour une contrainte à la rupture limitée de 1,88 MPa (HR=100%, T<sub>amb</sub>).<sup>202</sup> La membrane possédait néanmoins un gonflement extrêmement élevé de 2100%. Dans ces deux cas, la cellulose jouait le rôle de matrice supportant les chaînes de polyélectrolytes qui y étaient incorporées sans y être immobilisées.

Ce type de système combinant des ionomères avec des CNFs (MFC, NFC-TEMPO, BC) ou des CNCs a été réalisé avec une multitude de polyélectrolytes comme les SPAEKs, les PBI ou encore le Nafion.<sup>178</sup> Vilela *et al.*<sup>205</sup> ont plus récemment décrit la fabrication d'une MEP entièrement biosourcée constituée de BC et de fucoïdane, un polysaccharide sulfaté issu des algues (Figure I. 57). Les auteurs ont utilisé l'acide tannique comme réticulant physique et chimique afin d'éviter la solubilisation des chaînes de fucoïdane hydrosolubles au sein du matériau.

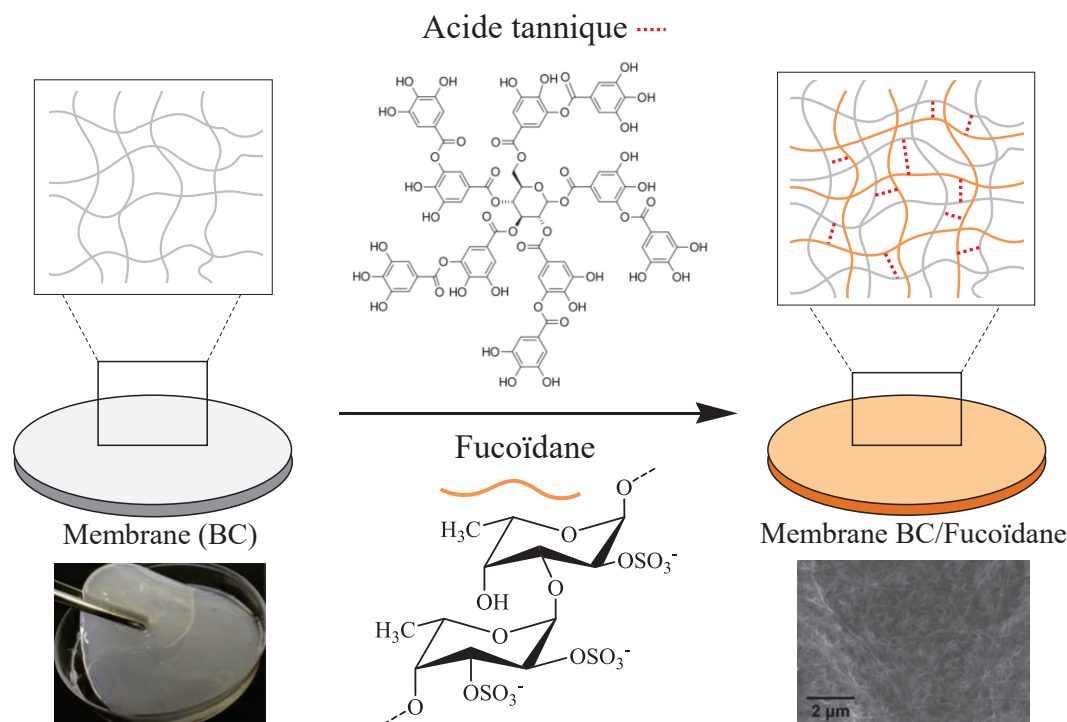


Figure I. 57 : Modification d'une membrane électrolyte biosourcée à partir de BC, avec du fucoïdane et réticulation avec l'acide tannique. Adapté de Vilela *et al.*<sup>205</sup>

La membrane BC/fucoïdane présentait un gonflement limité de 45% à HR=98% ( $T_{amb}$ ), pour une conductivité de  $1,6 \text{ mS.cm}^{-1}$  (HR=98%,  $T=94^{\circ}\text{C}$ ), et un module d'Young supérieur à 460 MPa sur membrane sèche.

b) Nanopapiers fonctionnalisés par des électrolytes polymères.

Un nanopapier peut aussi être rendu conducteur en modifiant chimiquement les chaînes cellulosiques dans le but d'immobiliser des polyélectrolytes à leur surface, par des interactions électrostatiques ou via des liaisons covalentes. Dans un article récent, Zhao *et al.*<sup>206</sup> ont fonctionnalisé la surface de CNCs par des diamines, avant d'y faire réagir du Ph-SPEKK par le biais d'interactions ioniques entre les fonctions  $-\text{NH}_3^+$  et  $\text{SO}_3^-$ . Les membranes obtenues présentaient une IEC de  $1,81\text{-}1,93 \text{ meq.g}^{-1}$ , un gonflement de 94-111% ( $100^{\circ}\text{C}$ ), ainsi qu'une conductivité protonique et une contrainte à la rupture maximales de  $210 \text{ mS.cm}^{-1}$  ( $100^{\circ}\text{C}$ ) et 42,3 MPa, respectivement. Les auteurs attribuaient le gain de résistance mécanique à la formation d'un réseau réticulé covalent-ionique permis par les interactions ioniques entre le SPEKK et les fonctions amines greffées.

Le couplage covalent de liquides ioniques via la formation d'une base de Schiff (AR) sur cellulose oxydée périodate a récemment été décrite par Qian *et al.*<sup>207</sup> Cependant, les auteurs utilisaient cette méthode pour former des aérogels superabsorbants pour la séparation de protéines, et pas pour obtenir une membrane électrolyte.

Comme nous l'avons détaillé précédemment (I.2.3, page 54), il existe de nombreuses méthodes pour fonctionnaliser la surface de la cellulose par des polymères ioniques via les techniques de *grafting from* ou *grafting to*. Néanmoins, l'application du greffage covalent de polyélectrolytes sur la nanocellulose à la formation de membranes échangeuses d'ions reste encore largement à explorer.<sup>178</sup>

#### **I.4. Conclusion sur l'étude bibliographique**

Cette étude bibliographique nous a permis de mettre en avant la nécessité de développer des membranes échangeuses d'ions issues de ressources renouvelables. Les nanopapiers de cellulose possèdent d'excellentes propriétés mécaniques et barrières aux gaz, ce qui en fait des candidats sérieux pour ce type d'utilisation. Néanmoins, il est nécessaire d'en améliorer la conductivité ionique, soit en développant des nanocomposites avec d'autres ionomères, soit en modifiant chimiquement la surface des CNMs.

La plupart des modifications chimiques de la surface de la cellulose se font sur les hydroxyles qui possèdent l'inconvénient d'être peu réactifs, notamment dans l'eau. L'oxydation au métapériodate permet de générer des fonctions aldéhydes par ouverture de cycle qui bénéficieront d'une forte réactivité vis-à-vis des amines primaires. Nous nous appuyerons donc sur la réaction d'amination réductrice, qui est bien établie dans la littérature, pour greffer des molécules fonctionnelles à la surface de la cellulose oxydée. Nous pourrions ainsi fonctionnaliser des ionomères ou des polyélectrolytes sur la nanocellulose dans le but de former des nanopapiers possédant une IEC et une conductivité ionique élevées.

Pour cela, les polymères ioniques utilisés doivent nécessairement posséder une fraction molaire en fonctions réactives faible. Celles-ci permettront l'immobilisation des polyélectrolytes sur la cellulose oxydée via une étape de greffage covalent faisant intervenir l'amination réductrice. Le reste de la chaîne polymère sera constitué de fonctions fortement dissociées dans l'eau, capables de conduire les ions, et notamment les protons.

Suite à l'étude bibliographique, il paraît sensé que le type de fonction ionique utilisée soit une fonction sulfonate, qui est un électrolyte fort et totalement dissocié dans l'eau. Le choix du monomère anionique se porte donc naturellement sur le styrène sulfonate qui est facilement polymérisable par voie radicalaire. Cependant, le comonomère réactif aminé devra être polymérisé sous une forme protégée, qui permettra d'obtenir la fonction voulue suite à une étape de déprotection. Cette dernière pourra être une hydrolyse en milieu acide ou basique, ou une N-alkylation dans le cas du CMS.



# Chapitre II : Matériel, méthodes et techniques de caractérisation

II.1 – Synthèse des copolymères

II.2 – Couplage des polyélectrolytes sur la cellulose oxydée

II.3. – Mise en forme des membranes polyélectrolytes

II.4 – Méthodes de caractérisation des matériaux



## II. Matériel, méthodes et techniques de caractérisation

Ce chapitre est composé de quatre parties distinctes. Dans la première, les protocoles de synthèse des copolymères polyélectrolytes ainsi que leur purification sont décrits. La deuxième partie présente l'oxydation au périodate de la cellulose ainsi que les protocoles de greffage des polyélectrolytes sur la cellulose oxydée périodate (POC) par AR. La troisième décrit ensuite la formation de membranes à partir des matériaux issus de l'AR et la dernière et quatrième partie présente les méthodes de caractérisation des différents matériaux utilisés dans ce projet.

### II.1. Synthèse Polymère

#### II.1.1. Matériel

Les monomères et autres réactifs ont été utilisés sans nouvelle purification. L'acrylamide a été acheté chez TCI Chemicals, le styrène sulfonate de sodium (SS,  $\geq 90\%$ ) l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acétate d'éthyle, l' $\alpha, \alpha'$ -Azobisisobutyronitrile (AIBN, 98%) ainsi que le chlorométhyl styrène (CMS), la 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane (DADO, 98%) et la *p*-phénylène diamine (PDA, 98%) ont été achetés auprès de Merck (Sigma-Aldrich). Le métabisulfite de sodium (SBS,  $\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$ ) et l'hypochlorite de sodium (NaOCl, 10-15wt.%) ont été obtenus chez Acros Organics. Le sulfate de magnésium anhydre ( $\text{MgSO}_4$ ), l'acétone, le diméthylsulfoxyde (DMSO) ont été achetés chez Carlo Erba. De l'eau déionisée a été utilisée pour les expériences et la préparation des échantillons.

#### II.1.2. Synthèses de copolymères polyélectrolytes par réaction de Hofmann

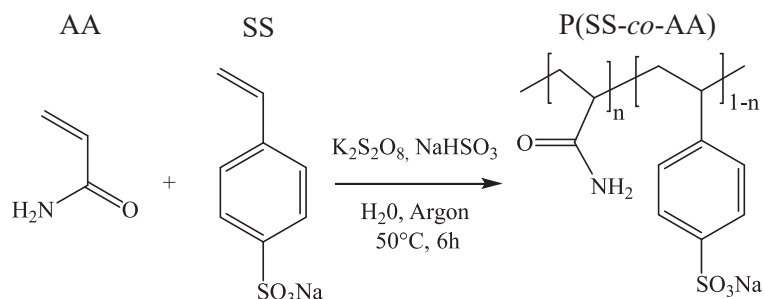
Nous avons vu dans l'étude bibliographique que la voie de synthèse privilégiée pour le copolymère polyélectrolyte est la polymérisation radicalaire d'un monomère styrène sulfonate avec un autre comonomère styrénique, vinylique ou acrylique. Il est nécessaire que le copolymère obtenu possède des fonctions amines afin de pouvoir être greffé de manière covalente sur la cellulose oxydée périodate par amination réductrice (AR).

Comme il a été montré dans la partie I.1.3.3.c) (page 40), il est possible de former des fonctions vinylamines via leur forme protégée acrylamide, ensuite déprotégée par réaction de Hofmann. Une deuxième méthode d'incorporation des fonctions amines dans un polyélectrolyte est la copolymérisation avec un halogénure vinylique ou styrénique. Dans une deuxième étape, la fonction halogénée subira une addition nucléophile de la part d'une diamine menant ainsi au motif aminé correspondant.



### II.1.2.1. Synthèse du copolymère précurseur P(SS-co-AA)

Cette réaction a pour but de synthétiser un copolymère possédant des fonctions amines protégées (sous la forme d'acrylamide) et des fonctions anioniques styrène sulfonate.



**Figure II. 1 : Réaction de copolymérisation radicalaire entre le SS et l'AA dans l'eau.**

Le styrène sulfonate (SS) est solubilisé dans l'eau distillée à une concentration de 0,2 mol.l<sup>-1</sup>. L'acrylamide (AA), le persulfate de potassium (KPS, 1,5% massique par rapport au SS) et le sodium métabisulfite (SBS, 0,75% massique par rapport au SS) sont ajoutés à la solution. Le mélange est dégazé durant 1 heure par bullage d'Argon. Après dégazage complet, la solution est chauffée à 50°C pour amorcer la polymérisation qui est ensuite poursuivie durant 6 heures à 50°C.

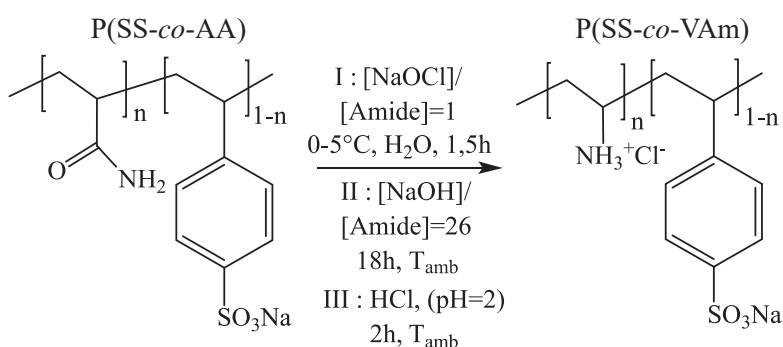
- Purification par dialyse

La solution est dialysée dans l'eau distillée, une membrane avec un cut-off de 12-14 kDa est utilisée. Le dialysat est remplacé deux fois par jour avec de l'eau distillée fraîche jusqu'à ce que la conductivité soit similaire à celle de l'eau distillée ( $\sigma_{\text{eau distillée}} = 2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). La solution de P(SS-co-AA) obtenue est finalement lyophilisée.

- Purification par précipitation

La solution de polymère P(SS-co-AA) est précipitée dans l'acétone froid puis filtré. Le polymère obtenu est ensuite séché sous vide à 80°C durant une nuit dans une étuve. Cette opération est répétée jusqu'à ce que les signaux des monomères ne soient plus visibles en RMN <sup>1</sup>H.

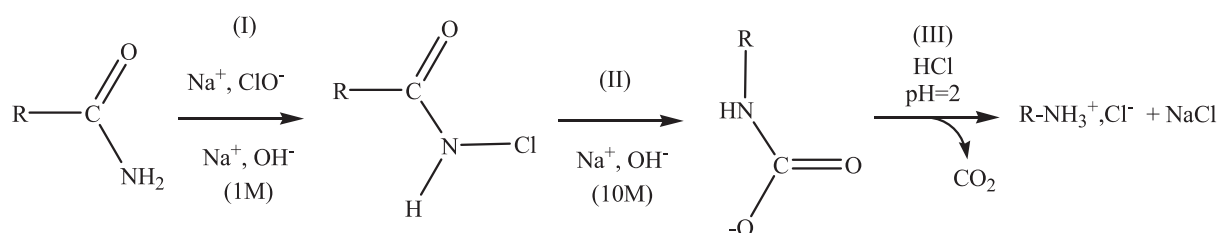
### II.1.2.2. Synthèse du P(SS-co-VAm) par réaction de Hofmann



**Figure II. 2: Equation bilan de la réaction de Hofmann.**

Cette étape vise à déprotéger les amines du copolymère, initialement sous la forme d'acrylamide, via une hydrolyse des fonctions amides en milieu basique. Il s'agit de la réaction de Hofmann dont une étude détaillée a été réalisée par El Achari *et al.*<sup>80</sup> Cette synthèse, dont le mécanisme est complexe (Annexe II. 1, page 206), se fait en plusieurs étapes :

- *Etape (I)* : Chloration des unités acrylamides par l'hypochlorite de sodium. La présence de NaOH permet de stabiliser NaOCl dans cette étape.
- *Etape (II)* : Hydrolyse basique et formation d'un carbamate
- *Etape (III)* : Hydrolyse acide sur le carbamate pour obtenir une unité vinylammonium.



**Figure II. 3 : Schéma réactionnel simplifié du réarrangement de Hofmann. (I) chloration de l'amide, (II) hydrolyse basique et formation du carbamate, (III) hydrolyse acide et formation de l'ammonium.**

Avant la réaction, l'hypochlorite de sodium (NaOCl), qui est une espèce chimique peu stable dans le temps, est titré par iodométrie afin de connaître la concentration effective de la solution initiale (partie II.4.2, page 92).

Une solution de NaOCl préalablement dosée ainsi qu'une solution de NaOH 1M ( $n_{NaOCl}/n_{AA}=\alpha$ ,  $n_{NaOH}/n_{AA}=1$  avec  $\alpha$  compris entre 1 et 2,5) sont mélangées dans quelques ml d'eau distillée et le tout est refroidi à 0-5°C dans un bain de glace. Le polymère P(SS-co-AA) est solubilisé dans l'eau distillée à une concentration de 100 mg.ml<sup>-1</sup> puis la solution est refroidie à 0-5°C dans la glace. Le mélange NaOCl/NaOH froid est ajouté à la solution de polymère et la réaction est poursuivie dans la glace durant 90 minutes. La concentration finale en unités amides est alors 0,25% massique.

Après 90 minutes de réaction, une seconde solution de NaOH 10 M ( $n_{NaOH}/n_{AA}=26$ ) est refroidie à 0-5°C puis ajoutée au mélange. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant une nuit.

Le pH de la solution est ajusté à 2 avec une solution d'HCl concentrée sous agitation magnétique forte et maintenu durant 2h à cette valeur par ajout fréquent de HCl.

- Purification par dialyse

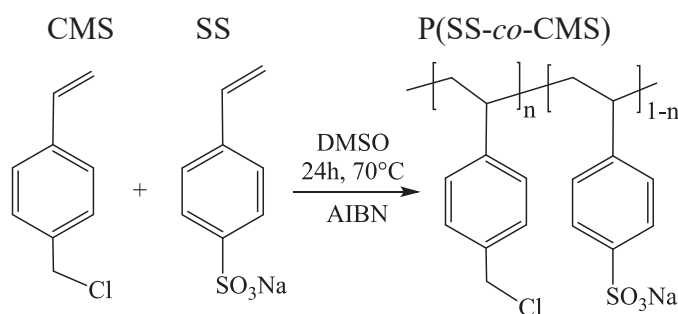
La solution est dialysée dans l'eau distillée, une membrane avec un seuil de 1kDa est pour cela utilisée. Le dialysat est remplacé deux fois par jours avec de l'eau distillée fraîche jusqu'à ce que la conductivité soit similaire à celle de l'eau distillée ( $\sigma = 2 \mu S.cm^{-1}$ ). La solution de P(SS-co-VAm) obtenue est finalement lyophilisée.

- Purification par précipitation

La solution de polymère P(SS-co-VAm) est précipitée dans un mélange méthanol/acétone (50/50 en volume) froid puis le polymère solide est filtré. Le polymère obtenu est ensuite séché sous vide à 80°C durant une nuit dans une étuve. Cette opération est répétée deux fois.

### II.1.3. Synthèse des copolyélectrolytes P(SS-co-BA) par substitution nucléophile d'une diamine sur le P(SS-co-CMS)

#### II.1.3.1. Synthèse du précopolymère P(SS-co-CMS)

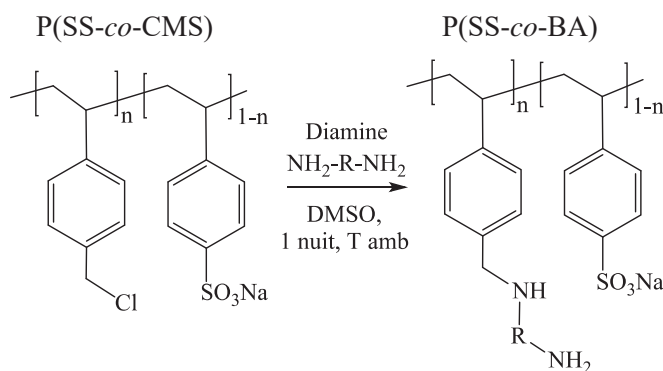


**Figure II. 4 : Réaction de copolymérisation radicalaire entre le styrène sulfonate (SS) et le chlorométhyl styrène (CMS).**

Après solubilisation complète du SS dans le DMSO, le CMS et l'AIBN sont ajoutés. La concentration finale en monomères dans la solution est 0,5 mol.l<sup>-1</sup>. Le mélange est séché avec du MgSO<sub>4</sub> anhydre (10% massique) puis filtré sur papier. La solution est dégazée grâce à un bullage d'argon durant 1 heure sous agitation magnétique. Le mélange est ensuite chauffé à 70°C et la réaction est poursuivie sous argon durant 2 à 24 heures.

Le polymère est précipité deux fois dans un mélange acétone/méthanol (75/25, v/v) ou acétate d'éthyle/méthanol (75/25, v/v), filtré sur fritté et solubilisé une nouvelle fois dans le DMSO. Le copolymère P(SS-co-CMS) est finalement conservé en solution au réfrigérateur. La concentration est évaluée par la méthode d'extraits secs.

#### II.1.3.2. Amination du P(SS-co-CMS) en P(SS-co-BA) (poly[benzylamine])



**Figure II. 5 : Réaction d'amination du copolymère réactif P(SS-co-CMS).**

L'amine (40eq  $\text{NH}_2/\text{Cl}$ ) est solubilisée dans le DMSO sous agitation magnétique à température ambiante. Le copolymère P(SS-co-CMS) est ajouté en goutte-à-goutte à la solution d'amine sous agitation magnétique et la réaction est poursuivie durant une nuit à température ambiante. La concentration en copolymère du mélange est  $20 \text{ mg.ml}^{-1}$ . L'addition lente du copolymère vise à éviter le pontage interchaînes par les amines et donc la réticulation.

La solution est précipitée dans l'acétone froid, le copolymère est filtré sur fritté avant d'être solubilisé dans l'eau ou le DMSO. Cette étape est répétée jusqu'à ce que les signaux de l'amine non couplée en excès aient disparus en RMN  $^1\text{H}$ . Le polyélectrolyte est conservé en solution dans l'eau ou le DMSO.

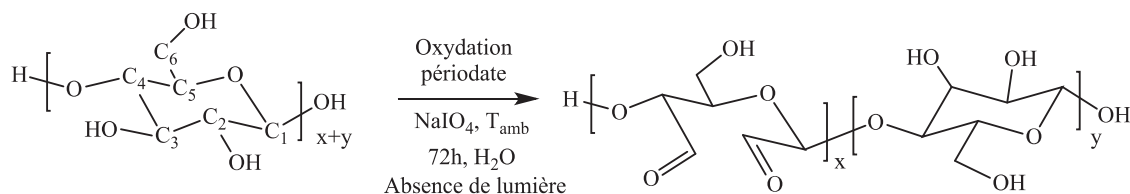
## II.2. Couplage des polyélectrolytes sur la cellulose oxydée

### II.2.1. Matériel

La cellulose utilisée est issue d'un lot de cellulose microfibrillée (MFC) ayant été fourni par le CERMAV (Grenoble) et obtenue par traitement mécanique d'une pâte bisulfite d'épicéa. La concentration de ce lot est d'environ 2% en masse. Le métapériodate de sodium ( $\text{NaIO}_4$ , pureté  $\geq 99,8\%$ ), l'hydroxylamine hydrochloride ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , pureté  $\geq 99,8\%$ ) et le cyanoborohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ , pureté  $\geq 96\%$ ), ainsi que le diméthyle sulfoxyde (DMSO, pureté  $\geq 99,8\%$ ) ont été achetés chez Merck (Sigma-Aldrich).

### II.2.2. Oxydation de la cellulose par le périodate (POC)

L'oxydation de la cellulose par le périodate a pour but de générer des fonctions aldéhydes à la surface des microfibrilles de cellulose par ouverture d'une fraction des cycles anhydroglucose (AGU). La formation de fonctions aldéhydes se fait par scission de la liaison entre le carbone  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$  du cycle AGU par l'action du métapériodate de sodium ( $\text{NaIO}_4$ ). Cette réaction, détaillée sur la Figure II. 6, se déroule à température ambiante et dans l'obscurité afin de limiter la dégradation du périodate en présence de lumière.



**Figure II. 6 : Bilan de la réaction d'oxydation au périodate de la cellulose microfibrillée.**

Une masse de solution de microfibrilles de concentration connue est pesée et introduite dans un bécher muni d'un barreau d'agitation magnétique. La solution est diluée avec de l'eau distillée afin d'obtenir une concentration finale en cellulose de 1,0% massique ( $0,01 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ). Après homogénéisation, le périodate de sodium est ajouté à la solution. La quantité de  $\text{NaIO}_4$  ajouté varie selon le degré d'oxydation (DO) voulu, et est exprimée en équivalent de périodate par unité anhydroglucose (AGU).

La solution est recouverte de papier aluminium et le mélange est ensuite agité à température ambiante durant 72 heures. La solution finale est introduite dans des tubes de centrifugation en polycarbonate pour être ensuite centrifugée à 10 000 rpm (16 211 g) durant 30 minutes à  $15^\circ\text{C}$ . Le surnageant est alors jeté et de l'eau distillée est ajoutée dans les tubes afin de laver la suspension de cellulose oxydée du périodate en excès. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'un Ultra-turrax T25 (IKA) avant d'être une nouvelle fois centrifugé. L'opération précédente est alors répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la conductivité du surnageant soit équivalente à celle de l'eau distillée, soit  $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Le culot finalement obtenu est alors redispersé dans de l'eau distillée et homogénéisé grâce à un Ultra-turrax pour être conservé au réfrigérateur.

### II.2.3. Réaction d'amination réductrice

#### II.2.3.1. Matériel : amines et polyélectrolytes utilisées

##### a) Couplages avec une amine moléculaire

Dans un premier temps, la réactivité des aldéhydes de la cellulose oxydée périodate a été vérifiée en effectuant des AR avec des amines modèles. L'aniline (pureté  $\geq 99,5\%$ ), la 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane (DADO, 98%) et la *p*-phénylène diamine (PDA, 98%) ont été achetées chez Merck (Sigma-Aldrich).

##### b) Couplages avec des polyamines

Une deuxième étape a consisté à tester la réaction d'AR avec des polyélectrolytes cationiques modèles. Pour cela, différentes expériences ont été réalisées avec des polyamines commerciales dont les masses molaires et les compositions sont données dans le Tableau II. 1.

**Tableau II. 1: Caractéristiques des différentes polyamines utilisées pour les couplages avec la POC.**

Polyamine	Abréviation	Solubilité	Fournisseur	$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> ) fournisseur
Poly(allylamine hydrochloride)	PAH	Eau, DMSO	Sigma-aldrich	17 500 ou 50 000
Poly(vinylamine hydrochloride)	PVAm-Com	Eau, DMSO	Sigma-aldrich	25 000
Xelorex F3000	PVAm-XX	Eau, DMSO	BASF	-
Poly(hexaméthylène biguanide hydrochloride)	PHMB	Eau, DMSO	Matrix Scientific	3000 - 3600
Poly(éthylène imine) linéaire	PEI	Eau (T > 60°C), éthanol	Carlo Erba	25 000

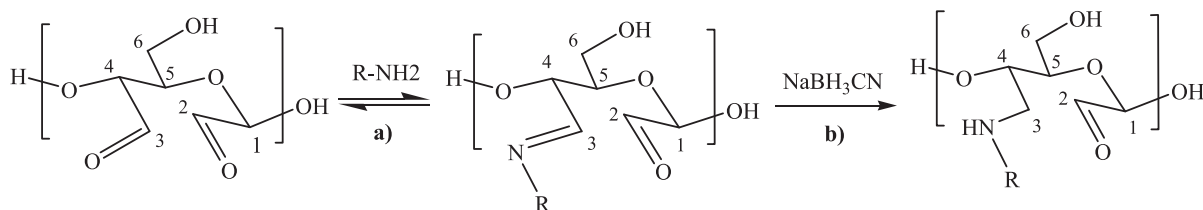
Le procédé de synthèse des poly(vinylamines) commerciales se fait par l'hydrolyse acide ou basique d'un prépolymère poly(N-vinylformamide). Il est donc commun de retrouver une fraction non négligeable de fonctions NVF non hydrolysées dans la poly(vinylamine) commerciales. Une étape d'hydrolyse basique est donc nécessaire afin d'éliminer ces fonctions résiduelles. Les deux poly(vinylamines) (PVAm-XX et PVAm-Com) ont donc été hydrolysées dans une solution de NaOH à 5 % en masse pendant 5 jours à 70°C afin d'éliminer les groupes N-vinylformamide (NVF) résiduels. L'hydrolyse du NVF est évaluée par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H.

##### c) Couplages avec des polyélectrolytes

Dans un dernier temps, des tests de greffages covalents des polyélectrolytes synthétisés au laboratoire (voir II.1.2) ont été réalisés dans l'optique de former des membranes polyélectrolytes d'une étape ultérieure.

### II.2.3.2. Protocole d'amination réductrice

L'AR permet la création d'une liaison N-C entre la cellulose oxydée et une espèce chimique possédant une amine réactive. Il s'agit ici de la réaction l'aldéhyde de la cellulose oxydée périodate et une amine moléculaire, une polyamine ou un copolyélectrolyte, suivie par une étape de réduction par  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ . L'équation de la réaction est détaillée sur la Figure II. 7.



**Figure II. 7 : Réaction d'amination réductrice : a) formation d'une base de Schiff, b) réduction de l'imine en amine secondaire par le  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ .**

a) Dans l'eau

La quantité requise de suspension de POC est prélevée et son pH est ajusté à une valeur voulue grâce à l'ajout de  $\text{NaOH}$  0,1M. Dans un autre bécher, l'amine, la polyamine ou le copolyélectrolyte (typiquement 1 à 10 équivalents molaires par aldéhyde) sont solubilisés dans de l'eau distillée et le pH de la solution est ajusté à la valeur requise avant son ajout à la solution de POC sous agitation. La concentration finale du mélange en POC est de 1,0 % en masse. Le pH du mélange est ajusté à la valeur requise si nécessaire, et la réaction est poursuivie pendant 1 h à température ambiante.

b) Dans le DMSO

Un échange de solvant est réalisé. La suspension de POC est introduite dans environ 10 fois son volume en DMSO et agité durant une minute. Le mélange est introduit dans des tubes de centrifugation en PPCO et centrifugé 15 minutes à 10k rpm (2795 g). Le surnageant est éliminé puis remplacé par du DMSO propre et l'opération est répétée trois fois. Dans un autre bécher, l'amine, la polyamine ou le polyélectrolyte (typiquement 1 à 10 équivalents molaires par aldéhyde) est solubilisée dans du DMSO avant d'être ajoutée à la solution de POC sous agitation. La concentration finale de POC du mélange est de 1,0 % en masse. La réaction est poursuivie pendant 1 h à température ambiante.

Un équivalent molaire par groupe aldéhyde de cyanoborohydrure de sodium est ajouté à la suspension et la réaction est poursuivie pendant 24 heures à température ambiante. En milieu aqueux, le pH de la réaction a été régulièrement mesuré et réajusté à la valeur souhaitée pendant la réaction.

La suspension est lavée par centrifugations/redispersions successives avec de l'eau distillée à 2795 g pendant 30 minutes à 15 °C jusqu'à ce que la conductivité du surnageant soit proche de celle de l'eau distillée ( $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Les produits de couplage avec les polyélectrolytes (P(SS-co-VAm) et P(SS-co-BA)) ont été centrifugés à 209 000 g, 1h, 50 000 rpm afin de récupérer d'éventuels CNCs formés lors de la fonctionnalisation. Le produit de couplage est finalement lyophilisé.

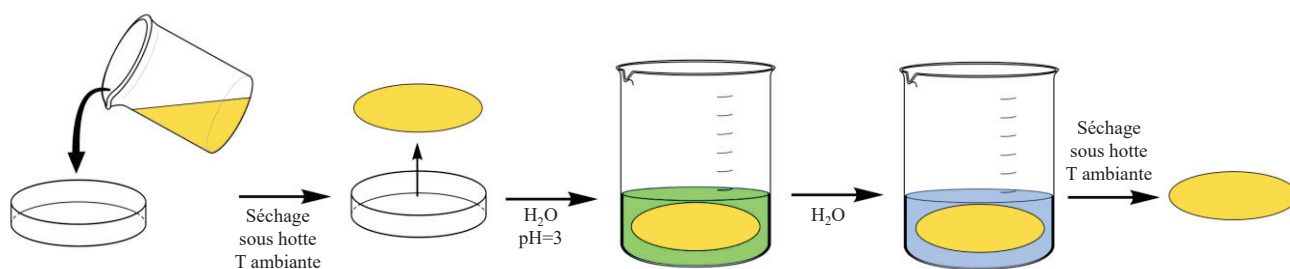
## II.3. Mise en forme des membranes électrolytes

### II.3.1. Matériel

Comme détaillé dans la partie bibliographique, les polyamines sont des polyélectrolytes cationiques qui peuvent être greffés sur la cellulose oxydée de manière covalente via une réaction d'AR. Avant d'utiliser les copolymères synthétisés au laboratoire, le protocole a été développé sur des membranes contenant des polyamines commerciales afin d'obtenir une preuve de concept. Les polyamines utilisées pour cette étape sont le Xelorex F3000 (BASF) (PVAm-XX) et la poly(allylamine) hydrochloride (PAH), dont les caractéristiques sont données dans le Tableau II. 1 (page 89).

### II.3.2. Fabrication de membranes POC-Polyamines commerciales

À la suite de la réaction de greffage de polyamine sur la cellulose oxydée par AR, le mélange est versé dans une boîte de pétri en polystyrène de 51 ou 84 mm de diamètre (Figure II. 8).



**Figure II. 8 : Schéma du procédé de mise en forme et de purification des membranes électrolytes**

La boîte de pétri est placée sous une hotte fermée, préalablement éteinte pour minimiser le flux d'air. Le solvant est évaporé lentement pendant plusieurs jours jusqu'à ce que la masse de la boîte de pétri soit stable. La membrane est ensuite isolée et immergée dans une solution de HCl à 1,0 mM (pH=3) afin d'obtenir les amines sous leurs formes protonées. Le pH de la solution est réajusté à 3 par ajout de HCl à 0,01M à intervalles réguliers jusqu'à ce que le pH de la solution soit stable sur une durée de 24h. La membrane est immergée dans de l'eau distillée afin d'être purifiée et lavée. L'eau est remplacée deux fois par jour jusqu'à ce que la conductivité du bain soit égale à celle de l'eau distillée ( $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). La membrane purifiée hydratée est alors pesée puis séchée une nouvelle fois à température ambiante, sous hotte fermée et éteinte. Le stockage se fait à température et humidité relative ambiantes.



## II.4. Méthodes de caractérisation des matériaux

### II.4.1. Mesure de la concentration des solutions colloïdales par extraits secs

La concentration des suspensions colloïdales de cellulose est mesurée de la manière suivante. La suspension dont on souhaite déterminer la concentration est mise sous agitation afin d'obtenir un milieu homogène. Une masse de solution d'environ 1,0 g est introduite dans une coupelle en aluminium préalablement pesée. La coupelle est ensuite placée à l'étuve à 80°C jusqu'à ce que sa masse soit constante. La concentration est alors calculée de la manière suivante :

$$C = \frac{(m_f - m_c)}{m_{sol}} \quad (\text{Eq II.1})$$

Où

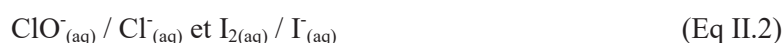
- $m_f$  est la masse finale de la coupelle avec la cellulose séchée
- $m_c$  la masse de la coupelle seule et  $m_{sol}$  la masse de solution initialement introduite

Le résultat est donné en grammes de cellulose par gramme de suspension colloïdale.

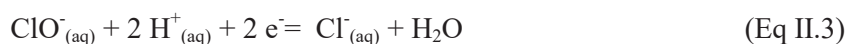
### II.4.2. Dosage de l'hypochlorite de sodium par iodométrie

Il est nécessaire de doser une solution de NaOCl de manière régulière car il s'agit d'un composé chimique peu stable dans le temps. Pour cela, un dosage iodométrique de NaOCl en solution est utilisé.

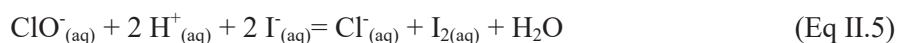
Il s'agit d'un dosage colorimétrique au cours duquel, les ions  $\text{ClO}^-$  oxydent les ions iodures ( $\text{I}^-$ ) ajoutés en excès en milieu légèrement acide (ici grâce à l'ajout d'acide acétique). Les couples oxydant/réducteur mis en jeu étant :



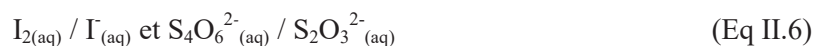
Les équations partielles des réactions sont les suivantes :



L'équation bilan de la réaction est donc :



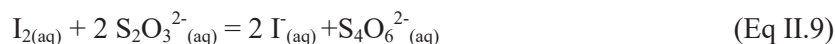
A l'issue de cette réaction, tous les ions  $\text{ClO}^-$  ont réagi avec les ions iodure en excès pour former du diiode ( $\text{I}_2$ ). Ce diiode est alors dosé par le thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Les couples oxydant/réducteur en jeu lors de cette étape sont :



Les équations partielles des réactions sont :



L'équation bilan de la réaction de dosage est alors :



La solution d'hypochlorite de sodium (10-15% en masse) est diluée 50 fois. Pour cela, 2 ml sont introduits dans une fiole jaugée de 100 ml qui est remplie jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déionisée. 20 ml de cette solution fille sont introduits dans un bécher sous agitation magnétique. 15 ml d'une solution d'iodure de potassium (KI) à 0,1 M sont ajoutés, ce qui a pour effet de colorer la solution en jaune foncé/orange clair. 1 ml d'acide acétique pur est ajouté au mélange, et la solution prend une coloration rouille/orange foncé. Le mélange est dosé par une solution de thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3$ ) à 0,1M. Le volume équivalent est atteint lorsque la solution est incolore. Les dosages sont répétés trois fois. A l'équivalence, les quantités de matière en réactifs titrant et titré sont égales. D'où la relation :

$$n_f I_2 = n_i ClO^- = \frac{n_E S_2O_3^{2-}}{2} \quad (\text{Eq II.10})$$

$$C_i ClO^- \cdot V_1 = 50 \cdot C_1 \cdot V_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{2} \quad (\text{Eq II.11})$$

La concentration en NaOCl, donnée en  $mol.l^{-1}$ , est calculée de la manière suivante :

$$C_i ClO^- = \frac{50 \cdot C_2 \cdot V_{2E}}{2 \cdot V_1} \quad (\text{Eq II.12})$$

Avec

- $n_f I_2$ ,  $n_i ClO^-$  et  $n_E S_2O_3^{2-}$  sont le nombre de mole d' $I_2$ ,  $ClO^-$  et  $S_2O_3^{2-}$  à l'équivalence en mole.
- $C_i ClO^-$  est la concentration initiale de la solution d'hypochlorite de sodium en  $mol.l^{-1}$ .
- $V_1$  est le volume initial de solution de NaOCl diluée, ou solution fille en l.
- $C_2$  et  $V_{2E}$  étant respectivement la concentration en  $mol.l^{-1}$  et le volume en litres de la solution titrante de thiosulfate introduite.

### II.4.3. Spectroscopie RMN liquide

#### II.4.3.1. RMN $^1H$

L'acquisition des spectres RMN  $^1H$  a été faite à 298K avec le spectromètre Burkert Advance III (400MHz) équipé d'une sonde multinucléaire à bande large BBFO+ et traités avec le logiciel TopSpin 3.2. Une concentration de  $30 mg.ml^{-1}$  a été utilisée lors des acquisitions et les spectres ont été obtenus à 298K dans 0,7 ml de  $D_2O$ , ou de  $DMSO-d_6$  avec 32 scans. Les déplacements chimiques sont signalés en valeurs  $\delta$  (ppm) par rapport au TSP- $d_4$  dans l'eau ou en utilisant le pic de référence du DMSO à

2,50 ppm.<sup>208</sup> Cette technique permet d'évaluer la pureté des produits et a principalement été utilisée pour déterminer la composition des copolymères (P(SS-co-AA), P(SS-co-VAm) et P(SS-co-CMS)) synthétisés au cours du projet. Les méthodes de calcul sont détaillées dans le Chapitre III.

#### II.4.3.2. RMN <sup>13</sup>C

Les analyses RMN <sup>13</sup>C ont été réalisées sur un spectromètre RMN Bruker Advance II (400MHz) équipé d'une sonde 10 mm <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C sélective (SEX). Une concentration en polymère de 75-100 mg.ml<sup>-1</sup> a été utilisée et les spectres ont été obtenus à 298 K dans 3 ml de D<sub>2</sub>O ou DMSO-d<sub>6</sub> avec 5120 scans. Le D[1] a été fixé à 10 secondes pour chaque expérience. Le traitement des spectres a été réalisé sur TopSpin 3.2. Les déplacements chimiques sont signalés en valeurs  $\delta$  (ppm) par rapport au TSP-d4 dans D<sub>2</sub>O, ou en utilisant le pic de référence du DMSO. Cette technique d'analyse permet notamment de déterminer le pourcentage molaire de fonctions amides dans les copolymères P(SS-co-AA) et P(SS-co-VAm) grâce au signal caractéristique des carbonyles à environ 183 ppm. Les méthodes de calcul sont détaillées dans le Chapitre III de résultats.

#### II.4.4. Spectroscopie RMN <sup>13</sup>C du solide (CP-MAS)

Le greffage des polyamines et des polyélectrolytes sur la cellulose oxydée est caractérisé par RMN <sup>13</sup>C du solide. Les spectres haute-résolution <sup>13</sup>C ont été enregistrés à température ambiante (~298K) sur un spectromètre Bruker Avance III 500 MHz équipé d'une sonde de 4 mm <sup>15</sup>N-<sup>31</sup>P/<sup>1</sup>H en utilisant les techniques de rotation à l'angle magique (MAS) et de polarisation croisée (CP). 1000 scans au minimum ont été effectués pour chaque spectre. La fréquence est de 125.7 MHz avec un temps de contact de 2 ms et d1=10 s pour la CP-MAS. Les déplacements chimiques ont été mesurés en accord avec le signal du carbonyle de la glycine fixé à 176,03 ppm. Les échantillons ont été placés dans un rotor en zirconium dont la fréquence de rotation est fixée à 10 kHz et spécifiques pour certaines expériences à 7 kHz. Le traitement des spectres est fait avec le logiciel TopSpin 3.2.

#### II.4.5. Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Des pastilles de KBr de 100mg contenant 1% en masse d'échantillon sec ont été préparées et leurs spectres IR ont été enregistrés en mode transmission à l'aide d'un spectromètre FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS-10 dans la gamme de nombres d'onde de 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Les spectres résultants ont été normalisés par rapport à la hauteur du pic à 1060 cm<sup>-1</sup>, pris comme invariant pour le squelette cellulosique.

#### II.4.6. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les copolymères P(SS-co-AA) et P(SS-co-VAm) ont été caractérisés par CES à température ambiante avec une phase aqueuse (NaNO<sub>3</sub> 0,1 M, pH=7), en utilisant une vitesse d'élution de 0,500 ml.min<sup>-1</sup>. Les courbes SEC ont été obtenues avec deux colonnes PSS SUPREMA 30A et 1000A équipées d'un

détecteur réfractomètre différentiel. Les échantillons des polymères de concentration 1 ou 3 mg.ml<sup>-1</sup> ont été analysés après filtration sur membrane Millipore Methyl-Ethyl Cellulose (CME) de 0,45 µm. Les données ont été traitées sur le logiciel Astra 6.1 (Wyatt technology). Le calcul des masses molaires a été obtenu grâce à une calibration conventionnelle en équivalents PSS.

Les copolymères P(SS-co-CMS) (2 mg.ml<sup>-1</sup>) ont été caractérisés à température ambiante avec une phase mobile DMSO (NaNO<sub>3</sub> 1 mg.ml<sup>-1</sup>). Les colonnes utilisées étaient de la marque PSS GRAM et les masses molaires ont été calculées grâce à une calibration conventionnelle en équivalents PMMA.

Les polyamines (1 mg.ml<sup>-1</sup>) ont été analysées à température ambiante avec une phase mobile aqueuse (NaCl 0,1 M ; 0,05% de TFA en volume, pH final 2,25) après filtration sur membrane Millipore Methyl-Ethyl Cellulose (CME) de 0,45 µm. Les colonnes utilisées étaient les suivantes : TSK gel G6000 PW et TSK gel G2500 PW. Le calcul des masses molaires a été obtenu grâce la détermination du dn/dC=0,1650 de la poly(vinylamine) commerciale (PVAm-Com).

#### **II.4.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées avec un appareil TA Q500 de la marque TA Instrument. Pour cela, des échantillons de masse comprise entre 1 et 5 mg ont été préparés. Les analyses ont été réalisées sous un balayage d'hélium. L'évolution des pertes de masse de l'échantillon a été mesurée sur une gamme de température entre 25 et 900°C, avec une rampe de température de 10°C.min<sup>-1</sup>. Le logiciel utilisé pour l'acquisition est TA Analysis.

#### **II.4.8. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

Les analyses ont été réalisées avec un appareil TA Q200 de la marque TA Instrument. Pour cela, des échantillons de masse comprise entre 2 et 5 mg ont été préparés. Les analyses ont été réalisées sous un balayage d'azote. L'échantillon a été soumis à deux cycles de chauffage. Un premier cycle de 0 à 300°C, 10°C.min<sup>-1</sup> permet d'évacuer les éventuelles espèces volatiles. Un deuxième cycle de 25 à 300°C avec une rampe de température de 20°C.min<sup>-1</sup> a ensuite été réalisé afin de visualiser les Tg des polymères. Le logiciel utilisé pour l'acquisition est TA Analysis.

#### **II.4.9. Analyses élémentaires (AE)**

Les analyses élémentaires ont été réalisées au département de chimie moléculaire, service de micro-analyse DCM de l'Université Grenoble-Alpes. Elles ont été effectuées sur un analyseur C, H, N. 1,0 mg d'échantillon est d'abord pesé précisément. L'échantillon subit alors une combustion dans un four à 1050°C sous un flux d'He + 5% O<sub>2</sub>. Les composés sont ensuite séparés par chromatographie sur colonne des gaz N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. La détection se fait par catharomètre et l'appareil est étalonné, à chaque utilisation, avec 10 produits de référence couvrant la gamme de demande.

Les résultats sont fournis en pourcentage massiques avec une précision de +/- 0,30% et sont validés par 2 essais minimum. La technique permet donc de déterminer la pureté de l'échantillon (100% de produit pur). En effet, l'échantillon étant utilisé tel quel, si le produit fournit contient des traces d'eau, de solvants, de sels ou des impuretés, les valeurs obtenues seront très différentes de celles calculées.

Les résultats de l'analyse élémentaire sont donnés en % massique de C, H et N. Le calcul suivant permet de retrouver la composition en amines dans les polymères analysés :

$$W_{\text{NH}_2} = \frac{W_{\text{N}} \cdot M_{\text{NH}_2}}{M_{\text{N}}} \quad (\text{Eq II.13})$$

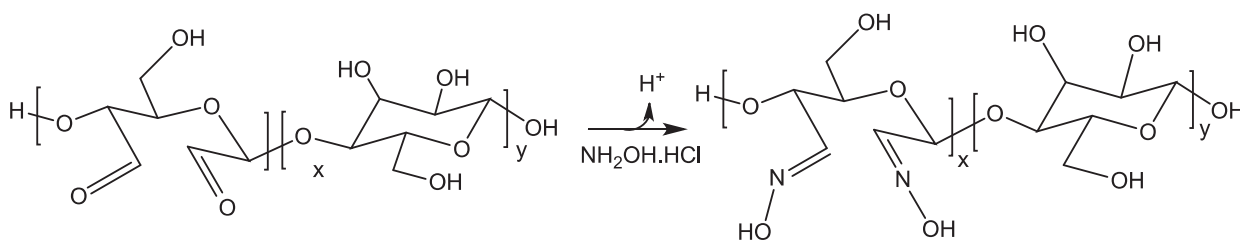
On obtient alors la fraction massique en amides ou amines du copolymère :

$$F_{\text{NH}_2} = \frac{M_{\text{PSS}} \cdot W_{\text{NH}_2}}{((M_{\text{PSS}} \cdot W_{\text{NH}_2}) + [M_{\text{NH}_2} * (1 - W_{\text{NH}_2})])} \quad (\text{Eq II.14})$$

- $W_{\text{NH}_2}$  et  $W_{\text{N}}$  sont respectivement les pourcentages massiques en amines et en azote dans l'échantillon
- $M_{\text{NH}_2}$  et  $M_{\text{N}}$  sont respectivement les masses molaires des unités amines et de l'azote en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M_{\text{PSS}}$  est la masse molaire du styrène sulfonate en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### II.4.10. Mesure du degré d'oxydation par dosage à l'hydroxylamine

Après l'étape d'oxydation périodate, il est nécessaire de mesurer la quantité de fonctions aldéhydes générées à la surface des microfibrilles de cellulose. Le nombre de moles d'aldéhydes par nombre de moles d'unités anhydroglucose est appelé degré d'oxydation (DO) et est mesuré par un dosage pH-métrique. Pour cela de l'hydroxylamine hydrochlorique ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) est ajouté à une solution de cellulose oxydée. La réaction entre l'hydroxylamine et les aldéhydes de la cellulose génère une base de Schiff, ou oxime ( $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ ), et libère une molécule d' $\text{HCl}$  dans le milieu selon la réaction présentée sur la Figure II. 9.

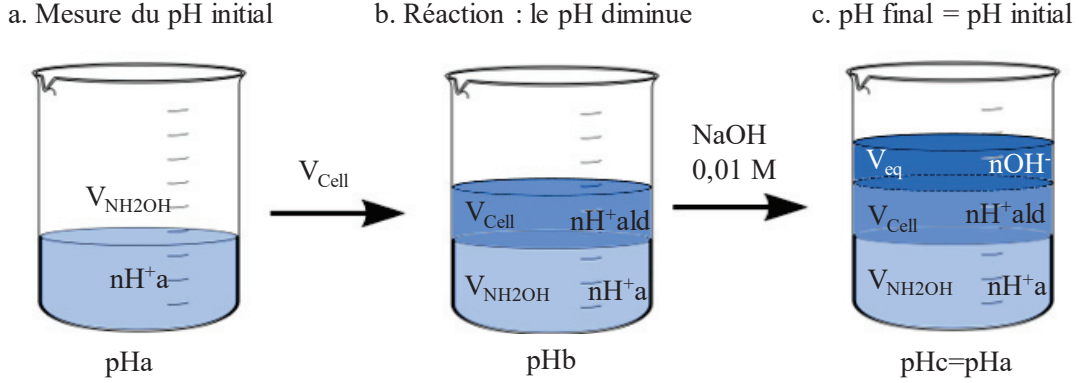


**Figure II. 9 : Réaction se produisant durant le dosage pH-métrique des aldéhydes par l'hydroxylamine**

La quantité de  $\text{HCl}$  produite est alors dosée par une solution de  $\text{NaOH}$  à 0,01 M pour déterminer le nombre de moles d'aldéhydes initialement présent en solution.

La teneur en fonctions carbonyles a été déterminée par un dosage pH-métrique, selon la méthode détaillée par Zhao *et al.*<sup>148</sup> avec quelques légères variations. Chaque groupement carbonyle disponible réagit avec l'hydroxylamine pour former une oxime, tandis qu'une molécule d' $\text{HCl}$  est produite.

La quantité requise de solution de POC (0,100 g de matière sèche) est pesée et mélangée à 25 ml d'une solution d'hydroxylamine hydrochlorique à 0,25 M (Figure II. 10). Le pH initial (pHa) est mesuré et la réaction est poursuivie pendant 24 h. Le mélange est ensuite titré pour revenir à la valeur de pH initiale avec une solution de NaOH 0,01 M standardisée.



**Figure II. 10 : Schéma du dosage des fonctions aldéhydes par NaOH après réaction avec l'hydroxylamine hydrochloride**

Le degré d'oxydation ou DO est défini comme étant le rapport du nombre de moles d'aldéhydes dans la cellulose oxydée sur le nombre de moles d'unités anhydroglucose :

$$DO = \frac{n_{ald}}{n_{AGU}} \quad (\text{Eq II.15})$$

D'après la Figure II. 10 on a les relations suivantes :

$$nH^+_a = 10^{-pHa} \cdot V_{NH_2OH} \quad (\text{Eq II.16})$$

$$nH^+_c = V_{tot} \cdot 10^{-pHc} = nH^+_a + n_{ald} + nOH^- \quad (\text{Eq II.17})$$

On peut donc en déduire que :

$$n_{ald} = (V_{tot} \cdot 10^{-pHc}) - (V_{NH_2OH} \cdot 10^{-pHa}) + nOH^- \quad (\text{Eq II.18})$$

$$n_{ald} = [10^{-pHa} \cdot (V_{eq} + V_{cell})] + (C_{NaOH} \cdot V_{eq}) \quad (\text{Eq II.19})$$

Le DO est donc calculé comme suit :

$$DO = \frac{[10^{-pHa} \cdot (V_{eq} + V_{cell})] + (V_{eq} \cdot C_{NaOH})}{m_{ech}} \cdot M_{AGU} \quad (\text{Eq II.20})$$

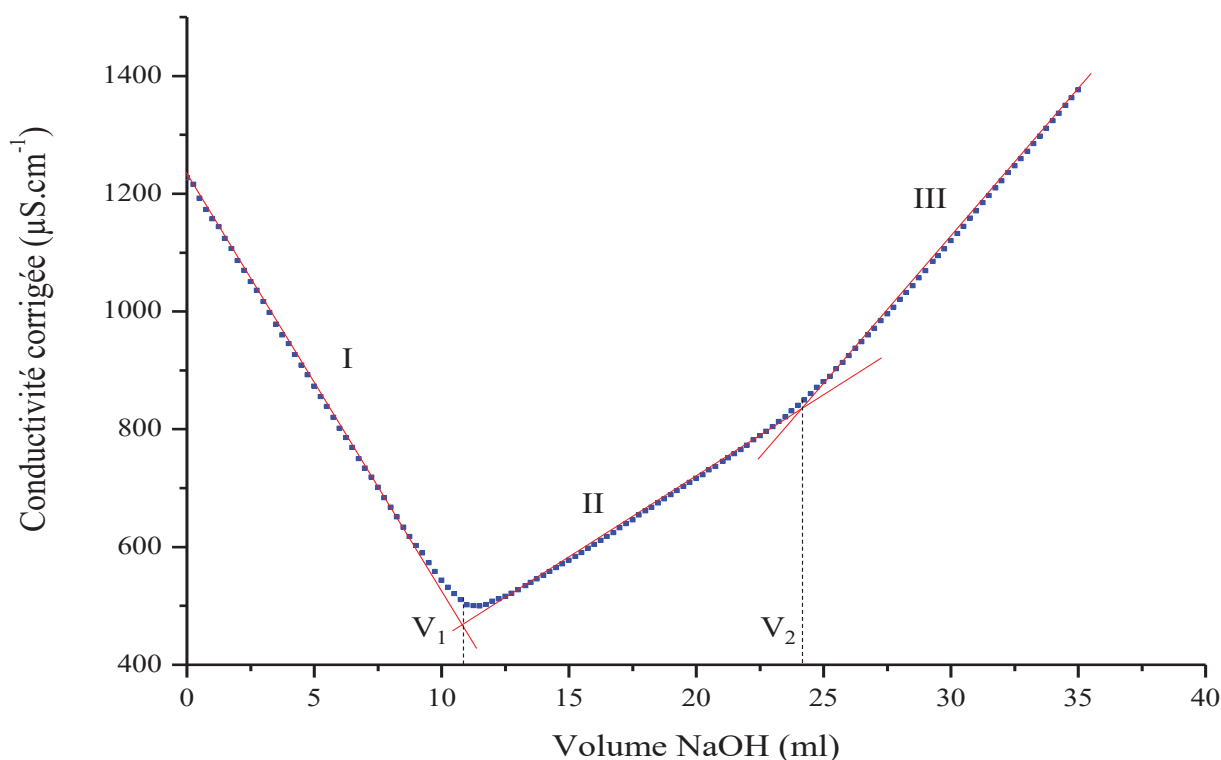
- $n_{ald}$  est le nombre de moles d'aldéhydes dans l'échantillon
- $nH^+_a$  et  $nH^+_c$  sont respectivement les nombres de moles de  $H^+$  dans le milieu à l'étape a et c
- pHa est le pH initial du mélange qui est aussi égal au pH final du mélange (pHc)
- $nOH^-$  est le nombre de moles d'hydroxyde de sodium ajouté au mélange à l'équivalence
- $V_{NH_2OH}$  est le volume de solution d'hydroxylamine hydrochloride ajouté initialement au mélange

- $V_{\text{cell}}$  est le volume de la solution de POC dans le mélange
- $C_{\text{NaOH}}$  est la concentration de la solution de NaOH ( $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ )
- $V_{\text{eq}}$  est le volume (en ml) de la solution de NaOH ajoutée pour atteindre pHa après la réaction
- $V_{\text{tot}}$  est le volume totale de solution à l'équivalence tel que  $V_{\text{tot}} = V_{\text{NH}_2\text{OH}} + V_{\text{cell}} + V_{\text{eq}}$
- $M_{\text{AGU}}$  est la masse molaire d'une unité d'anhydroglucose ( $162 \text{ g.mol}^{-1}$ )
- $m_{\text{ech}}$  est la masse de POC (base sèche en mg) de l'échantillon titré (calculée avec la concentration de la solution initiale)

## II.4.11. Mesures d'IEC des matériaux

### II.4.11.1. IEC par dosage conductimétrique des fonctions ammonium

Après l'étape d'AR, il est souhaitable de mesurer la quantité de polyamine qui a été introduite dans le matériau. Pour cela, on acidifie l'échantillon afin d'obtenir toutes les amines sous leur forme protonée. Il est alors possible de doser la quantité de fonctions ammoniums ( $-\text{NH}_3^+.\text{Cl}^-$ ) formées avec une solution d'hydroxyde de sodium. Comme le montre la Figure II. 11, la courbe de titration présente trois parties distinctes.

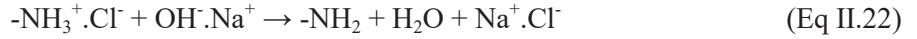


**Figure II. 11 : Exemple de courbe de dosage conductimétrique des ammoniums par NaOH dans un échantillon de POC-PAH et POC-PVAm**

Dans la première (I), la conductivité diminue à mesure que les ions  $\text{H}^+$  en excès sont neutralisés par les ions  $\text{OH}^-$  introduits selon l'équation de réaction :



La seconde partie (II) est délimitée par les volumes  $V_1$  et  $V_2$  et correspond à la réaction entre les ions ammoniums  $-NH_3^+$  et les hydroxydes de la soude. La conductivité augmente légèrement car  $Na^+$  et  $Cl^-$  sont produits durant cette étape :



La troisième et dernière partie (III) débute après  $V_2$  et correspond à la fin de l'équivalence. Il y a introduction d'ions d'hydroxyde en excès, ce qui a pour effet d'augmenter la conductivité.

Des échantillons de 50 mg de produit de couplage sont mélangés à de l'eau distillée et le pH de la solution est fixé à pH=3 afin d'assurer la protonation complète des fonctions ammonium. Après 1 h d'homogénéisation, la solution est titrée avec une solution de NaOH 0,01 M standardisée. La conductivité de la solution est mesurée au cours de la titration. La fraction massique en polyamine, ainsi que l'IEC du produit de couplage ont été calculées de la manière suivante :

$$n_{NH_3^+} = C_{NaOH} \cdot (V_2 - V_1) \quad (\text{Eq II.23})$$

$$IEC = n_{NH_3^+} / m_{éch} \quad (\text{Eq II.24})$$

- $C_{NaOH}$  est la concentration de la solution de NaOH (0,01 M)
- $V_1$  et  $V_2$  sont les deux volumes équivalents sur la courbe de dosage. Leur différence correspond au volume de NaOH à ajouter pour neutraliser les fonctions  $NH_3^+$  présentes dans l'échantillon
- $n_{NH_3^+}$  est le nombre de moles de fonctions ammonium dosées
- $m_{éch}$  est la masse d'échantillon dosé en g
- $W$  est la fraction massique de polyamine dans l'échantillon dosé
- $M_{NH_2}$  est la masse molaire de l'unité répétitive de la polyamine greffée à la cellulose oxydée par AR sous sa forme finale non protonée ( $-NH_2$ )

#### II.4.11.2. IEC des membranes par dosage pH métrique

Un échantillon de 50 mg de membrane est immergé dans une solution de NaOH à 0,01 M (pH=12) afin de s'assurer de la déprotonation complète des fonctions amines. Après 24h d'homogénéisation, la membrane est retirée, et la solution est titrée à pH=7 avec une solution de HCl à 0,01 M. L'IEC de la membrane est calculée de la manière suivante :

$$IEC = \frac{(C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) - (C_{HCl} \cdot V_{eq})}{m_{membrane}} \quad (\text{Eq II.25})$$

Avec

- $C_{NaOH}$  la concentration de solution de NaOH en  $mol.l^{-1}$



- $V_{eq}$  le volume de solution de HCl versée pour atteindre pH=7 (ml)
- $m_{membrane}$  la masse d'échantillon de membrane en mg (IEC), ou en g (W)

#### II.4.12. Mesures de gonflement des membranes polyélectrolytes

Le gonflement d'une membrane polyélectrolyte correspond au rapport entre la masse d'eau dans la membrane hydratée sur sa masse sèche. Il se calcule de la manière suivante :

$$Gonflement = \frac{m_{hydraté} - m_{sèche}}{m_{sèche}} \quad (\text{Eq II.26})$$

Les membranes ont pour cela été pesées à différentes étapes de la purification (voir II.3.2, page 91).

#### II.4.13. Caractérisations mécaniques

Les membranes ont été hydratées avec de l'eau distillée pour faciliter la découpe des échantillons. Les échantillons sont découpés en bandes de 3 mm de large et de plus de 20 mm de long par pressage à l'aide d'un gabarit de lames de rasoir sur mesure. Celui-ci se compose de deux lames de rasoir plates régulièrement espacées par des entretoises métalliques plates et serrées parallèlement l'une à l'autre (Figure II. 12).



Figure II. 12: Gabarit avec lames de rasoir utilisé pour la découpe d'éprouvettes de traction.

Des essais de traction uniaxiale ont été effectués sur un banc de traction Shimadzu AGX Plus équipé d'une cellule de 10 kN. L'acquisition des données est réalisée avec le logiciel Trapezia Mix. Les dimensions des échantillons utilisés étaient généralement de l'ordre de 15-25 mm × 3-4 mm × 80-120  $\mu\text{m}$ . Au moins cinq échantillons ont été testés pour chaque conditions. Une vitesse de déformation nominale de 2,0  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  a été utilisée. La pente de la région linéaire des courbes de contrainte-déformation a été utilisée pour déterminer le module d'Young (E). Les échantillons ont été conditionnés dans de l'eau déionisée pendant au moins 24 heures et mesurés dès leur sortie de l'eau, à température ambiante (Humidité Relative 100%). Pour limiter l'évaporation de l'eau et le séchage des échantillons, le jet d'un humidificateur à vapeur (Silenso Beaba) a été dirigé sur les échantillons.

Les grandeurs mesurées au cours de ces analyses sont : le module d'Young (E) ainsi que la contrainte à la rupture ( $\sigma_{max}$ ) et l'élongation à la rupture ( $\varepsilon_{max}$ ). Elles sont calculées de la manière suivante :

$$\sigma = \frac{F}{S}; \quad E = \frac{\sigma}{\varepsilon}; \quad \varepsilon = \frac{L}{L_0}$$

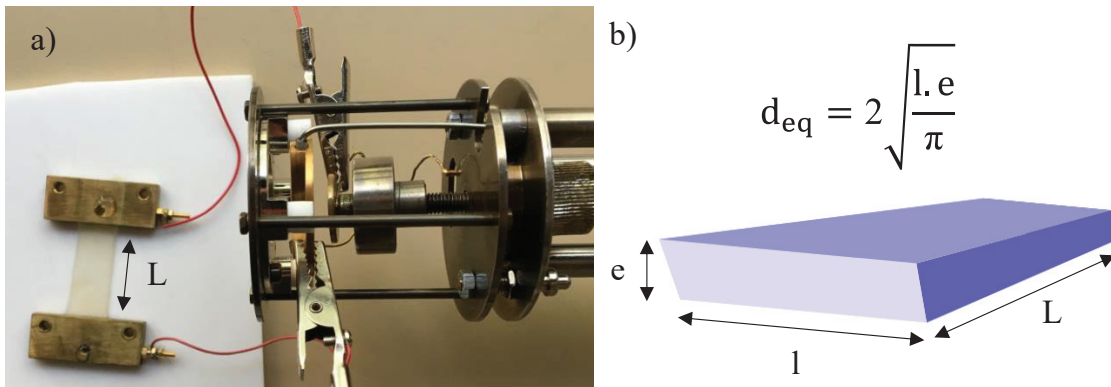
Avec

- F la force mesurée par le banc de traction (N)
- S la section de l'éprouvette (m<sup>2</sup>)
- L la distance parcourue par la traverse au temps t (mm)
- L<sub>0</sub> la longueur initiale de l'éprouvette (mm)

#### II.4.14. Spectroscopie diélectrique (BDS)

Le dispositif de mesure de spectroscopie diélectrique est un spectromètre d'impédance, de la marque Novocontrol Alpha Broadband Dielectric/Impedance Spectrometer (BDS). Les mesures ont été réalisées sur des éprouvettes hydratées, sur une gamme de fréquences allant de 10<sup>-1</sup> à 10<sup>7</sup> Hz, avec une tension appliquée de 0,1 V. Les membranes ont été hydratées avec de l'eau distillée pour faciliter la découpe des échantillons. Ils sont découpés en bandes de 13 mm de large (l) et de 30-50 mm de long par pressage à l'aide d'un gabarit de lames de rasoir (voir Figure II. 12, partie II.4.13).

L'éprouvette, hydratée avec de l'eau distillée, est placée entre deux électrodes espacées d'une distance L sur une plaque de téflon (Figure II. 13. a). Les dimensions de chaque éprouvette ont été mesurées afin de calculer le diamètre équivalent (d<sub>eq</sub>) (Figure II. 13. b).



**Figure II. 13 : a) installation effectuée pour la mesure diélectrique (BDS), b) grandeurs mesurées sur l'éprouvette et formule du calcul du diamètre équivalent d<sub>eq</sub>.**

Il s'agit d'une mesure d'impédance surfacique effectuée dans le plan de l'éprouvette et permettant de calculer la valeur de la résistance ohmique de la membrane (R). La conductivité ionique (σ') est ensuite calculée en utilisant la formule suivante :

$$\sigma' = \frac{L}{R \cdot A} \quad (\text{Eq II.27})$$

Où A est l'aire de la section de l'éprouvette égale avec comme diamètre d<sub>eq</sub>.



# Chapitre III : Synthèse des copolymères polyélectrolytes réactifs

III.1 – Synthèse du précurseur poly(styrène sulfonate)-co-poly(acrylamide)  
(P(SS-*co*-AA))

III.2 – Synthèse du polyélectrolyte P(SS-*co*-VAm) par réaction de Hofmann  
sur le P(SS-*co*-AA)

III.3 – Synthèse des polyélectrolytes P(SS-*co*-BA) par N-alkylation du  
P(SS-*co*-CMS)



### III. Synthèse des copolymères polyélectrolytes réactifs

Il a été montré dans la partie bibliographique que le monomère sodium styrène sulfonate (SS) est facilement polymérisable par voie radicalaire et que le polyélectrolyte PSS obtenu est un bon modèle pour la conduction protonique en milieu aqueux. La stratégie adoptée dans ce projet nécessite que le copolymère contienne une fraction de fonctions amines qui pourront permettre le greffage covalent sur la cellulose par une réaction d'amination réductrice (AR). La partie I.1.3.3.c), (page 40) illustre les différentes méthodes de synthèse indirectes de copolymères aminés.

Des tests préliminaires ont été réalisés afin de choisir le comonomère à utiliser pour l'obtention de la fonction aminée réactive. Le Tableau III. 1 indique les résultats que nous avons obtenus pour la polymérisation radicalaire de couples de monomères (50°C, 6h, 0,2 mol.l<sup>-1</sup> et 1% molaire de KPS).

**Tableau III. 1 : Tests préliminaires de copolymérisation radicalaire entre le SS et plusieurs comonomères : le N-vinylacétamide (NVA), la vinylaniline (VA), l'acrylamide (AA) et le chlorométhyle styrène (CMS). Homopolymérisation du vinylsulfonate de sodium (VS).  $f_B$  et  $F_B$  désignent respectivement la fraction molaire en monomère B dans le mélange initial et dans le polymère final.**

Monomère A	Monomère B	$f_B$	$F_B$ (RMN <sup>1</sup> H)	FT-IR (détection de B)	Rendement
SS	NVA	0,09	0	Non	0,53
	VA	0,08	-	Oui	0,05
	AA	0,23	0,04	Oui	0,63
	CMS	0,10	0,09	Oui	0,49
VS	homopolymère	-	-	-	0,00

Les valeurs de rendement montrent qu'il y a polymérisation dans tous les cas, sauf pour le VS pour lequel aucun polymère n'est obtenu. Le rendement est aussi faible pour la copolymérisation du SS avec la VA, ce qui est attendu dans la mesure où les amines sont connues pour être des inhibiteurs de la polymérisation radicalaire. L'analyse des spectres FT-IR et RMN <sup>1</sup>H (non montré ici) indiquent que, dans le cas du NVA, seul du PSS est formé ce qui indique que le NVF n'a pas copolymérisé avec le SS dans le mélange comme cela est décrit dans la littérature.<sup>76</sup> Aucun produit n'a été obtenu à l'issue de la purification du VS, suggérant que les chaînes PVS formées possédaient une faible masse molaire et ont été éliminées lors de la dialyse.<sup>81</sup> L'AA ainsi que le CMS sont donc les seuls comonomères à polymériser avec le SS avec un rendement satisfaisant, et à être détectés en RMN <sup>1</sup>H et en FT-IR. Ils seront donc les monomères choisis pour la suite de l'étude.

L'AA et le CMS peuvent tous deux permettre l'obtention de fonctions amines via la réaction de Hofmann ou par substitution nucléophile avec une amine respectivement. Cette partie détaillera dans un premier temps la synthèse d'un copolymère précurseur poly(styrène sulfonate)-co-poly(acrylamide)

(P(SS-co-AA)). Dans un deuxième temps, l'amination de ce précurseur par la réaction de Hofmann en un polyélectrolyte poly(styrène sulfonate)-co-poly(vinylamine) P(SS-co-VAm) sera discutée. Enfin, la troisième partie décrira la synthèse et la caractérisation d'un copolymère polyélectrolyte aminé, le poly(styrène sulfonate)-co-poly(benzylamine) (P(SS-co-BA)) via la synthèse d'un précurseur réactif : le poly(styrène sulfonate)-co-poly(chlorométhyle styrène) (P(SS-co-CMS)).

### III.1. Synthèse du précurseur poly(styrène sulfonate)-co-poly(acrylamide) (P(SS-co-AA))

Comme discuté dans la partie bibliographique I.1.3.3.c) (page 40), l'obtention des amines primaires en polymérisation radicalaire requiert une stratégie de synthèse indirecte via une forme protégée. La poly(vinylamine) peut être obtenue via l'hydrolyse du PNVF, l'hydrazinolyse du PNVI ou encore par la réaction de Hofmann sur le PAA. Comme il a été montré dans le paragraphe précédent, le NVA polymérise difficilement avec le SS. En outre, le NVI est un monomère onéreux ce qui le rend peu attractif pour une telle utilisation. L'incorporation d'unités AA dans le copolymère avec le SS suivie d'une réaction de Hofmann a donc été privilégiée pour obtenir notre copolyélectrolyte réactif (Figure III. 5).

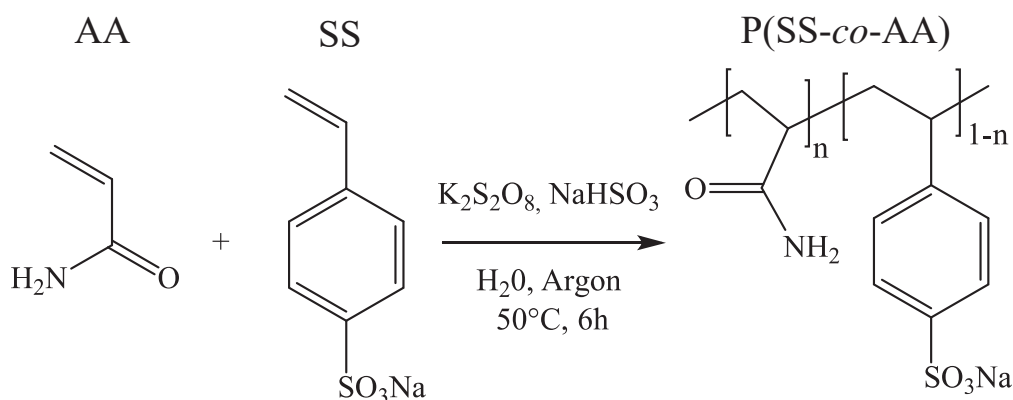


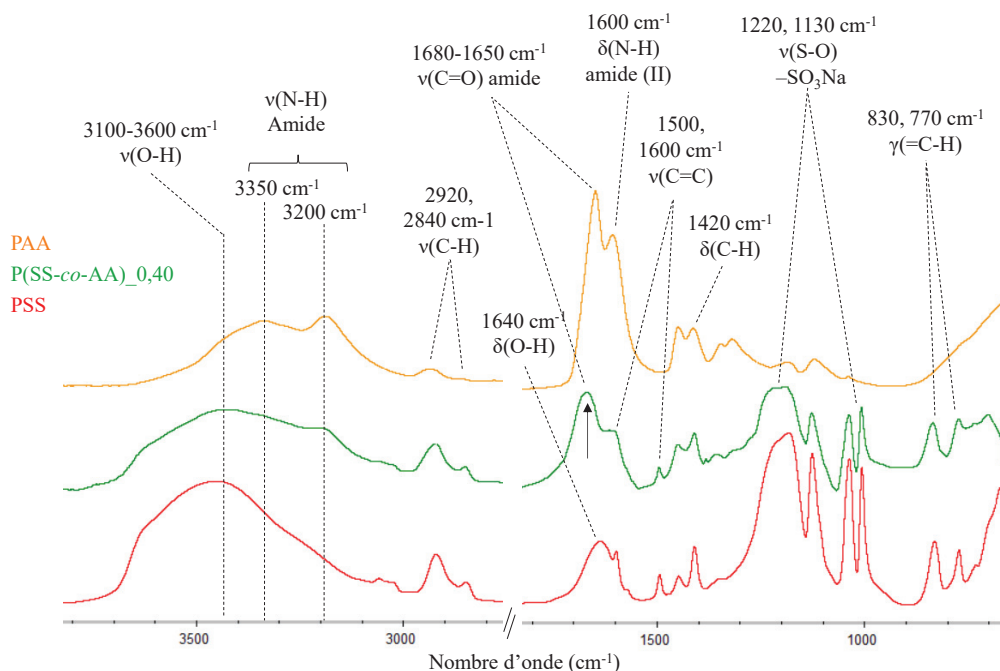
Figure III. 1 : Réaction de copolymérisation radicalaire du SS avec l'AA.

#### III.1.1. Influence de la fraction molaire initiale d'acrylamide sur la composition du copolymère P(SS-co-AA)

La stratégie de synthèse vise à incorporer une faible fraction molaire d'unités amines afin d'obtenir la plus grande quantité d'unités anioniques possible, et donc une IEC élevée pour le copolymère. Des variations de compositions ont néanmoins été réalisées en faisant varier la fraction molaire en AA ( $F_{AA}$ ) dans le mélange initial. L'influence de la fraction molaire de fonctions amines (suite à la réaction de Hofmann) sur la quantité de copolymère greffé sur la cellulose pourra donc ensuite être étudiée.

III.1.1.1. Analyses qualitatives en spectroscopie FT-IR

La Figure III. 2 présente les spectres FT-IR du PSS pur, du PAA pur et d'un copolymère P(SS-co-AA) comportant 40 mol.% en fonctions AA (P(SS-co-AA)<sub>0,40</sub>).



**Figure III. 2 : Spectres FT-IR des homopolymères PSS et PAA et d'un copolymère P(SS-co-AA)<sub>0,40</sub>. Normalisation de l'intensité par rapport à la bande d'absorption à 1420 cm<sup>-1</sup>.**

Les principales évolutions observées sont les apparitions de bandes d'absorption à 1600 cm<sup>-1</sup> et 1680-1650 cm<sup>-1</sup> correspondants respectivement aux vibrations de déformation de la liaison N-H et d'élongation de la liaison C=O des amides pour le copolymère P(SS-co-AA)<sub>0,40</sub>. Ces bandes traduisent l'incorporation d'unités acrylamide au sein de la chaîne polymère. Ces signaux s'accompagnent de deux bandes d'absorption à 3200 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'à 3350 cm<sup>-1</sup> attribuées aux vibrations d'élongations symétriques et asymétriques de la liaison N-H des fonctions amide présentes dans le copolymère. Le tableau en Annexe III. 2 détaille l'attribution des bandes d'intérêt en spectroscopie infrarouge pour les copolymères P(SS-co-AA). Les bandes d'absorption principales du PSS sont liées aux vibrations d'élongation des liaisons S-O des fonctions sulfonates à 1250, 1140 et 1070-1030 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'aux vibrations d'élongation de la double liaison C=C des noyaux benzéniques à 1600 et 1500 cm<sup>-1</sup>. La présence des deux bandes de vibration et de déformation hors du plan de la liaison =C-H à 835 et 775 cm<sup>-1</sup> suggère que les unités aromatiques sont disubstituées en 1,4 (para) et 1,2 (méta).<sup>209</sup> Le squelette carboné du copolymère est visible par l'intermédiaire d'un pic correspondant aux vibrations de déformation de la liaison C-H à 1420 cm<sup>-1</sup> et de plusieurs signaux entre 2920 et 2840 cm<sup>-1</sup> avec les vibrations d'élongations symétriques et asymétriques de la liaison C-H. La présence d'eau est visible avec les bandes de vibration typiques de la liaison O-H : déformation dans le plan à 1640 cm<sup>-1</sup> et élongation entre 3600 et 3100 cm<sup>-1</sup>.



La Figure III. 3 montre l'évolution des spectres lorsque  $F_{AA}$  augmente dans le copolymère.

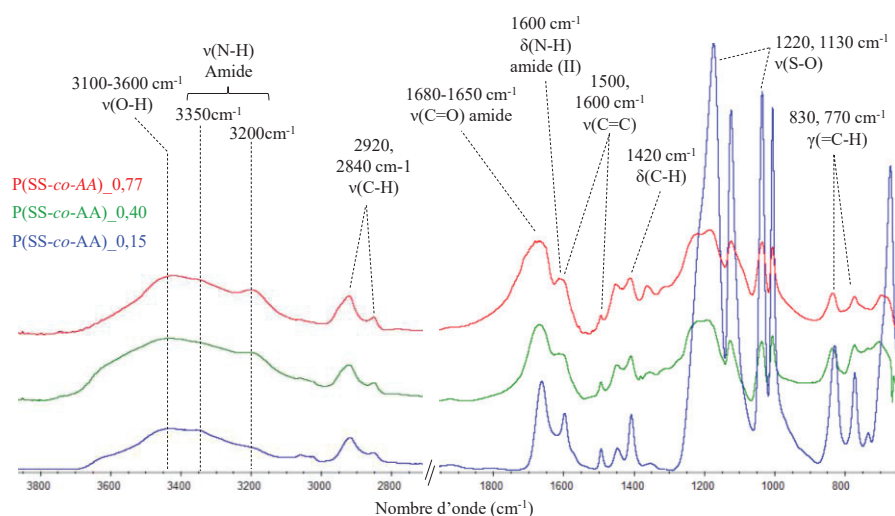


Figure III. 3 : Spectre FT-IR des copolymères P(SS-co-AA) de différentes compositions.

Lorsque la fraction molaire en AA augmente, on observe une augmentation de l'intensité des pics caractéristiques de l'acrylamide à 3200 et 3350  $\text{cm}^{-1}$  conjointe à la diminution de l'intensité des pics caractéristiques des noyaux benzéniques à 1600, 1500  $\text{cm}^{-1}$ , 830 et 770  $\text{cm}^{-1}$ . L'évolution de la composition est donc bien détectée par spectroscopie FT-IR.

### III.1.1.2. Caractérisation des P(SS-co-AA) par RMN $^1\text{H}$

Nous allons maintenant détailler la méthode de calcul de la composition des polymères P(SS-co-AA) dont un spectre RMN  $^1\text{H}$  caractéristique est donné sur la Figure III. 4.

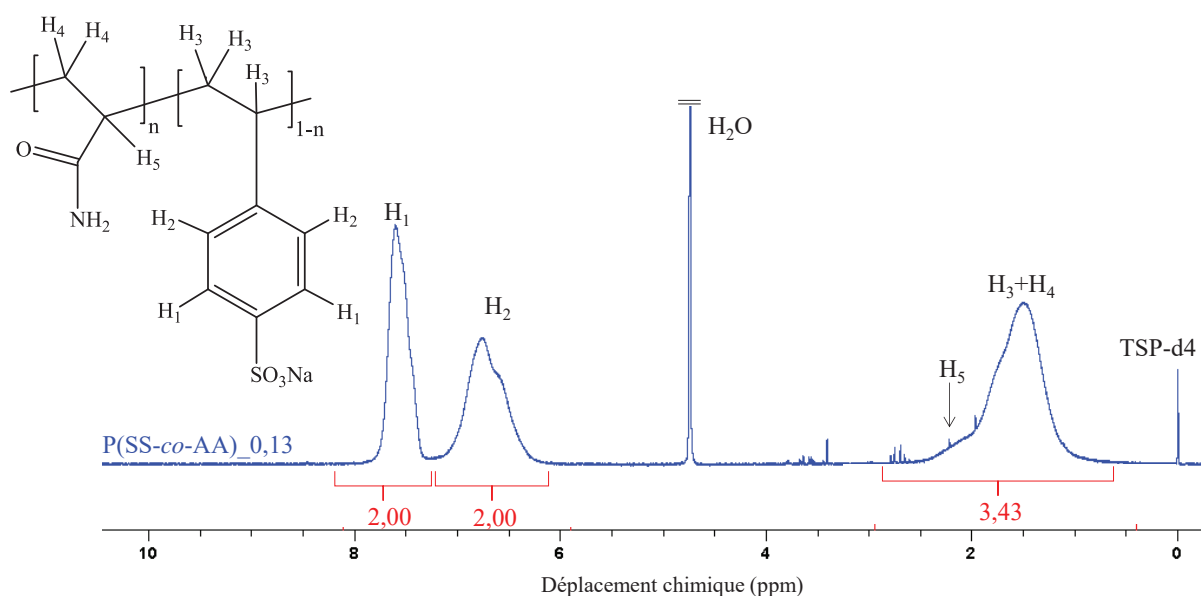


Figure III. 4 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  représentatif des P(SS-co-AA), ici le P(SS-co-AA)\_0,13 (solvant :  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Le Tableau III. 2 donne les attributions pour le copolymère P(SS-co-AA) en RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{D}_2\text{O}$ . Les hydrogènes labiles  $-\text{NH}_2$  ne sont pas distinguables des autres signaux.

**Tableau III. 2 : Attribution des hydrogènes des copolymères P(SS-co-AA) et leurs déplacements chimiques (solvant :D<sub>2</sub>O).**

Attribution	Déplacement chimique (ppm)	Nombre de H
H <sub>1</sub>	7,3 – 7,9	2
H <sub>2</sub>	6,2 – 7,1	2
H <sub>3</sub>	0,9 – 2,2	3
H <sub>4</sub>	1,4 – 1,9	2
H <sub>5</sub>	2,1 – 2,4	1

A partir de cette attribution, nous pouvons écrire les égalités suivantes :

$$A_{H1} = K. 2. n_{SS} \leftrightarrow n_{SS} = \frac{A_{H1}}{2. K}$$

$$A_{H2} = K. 2. n_{SS} \leftrightarrow n_{SS} = \frac{A_{H2}}{2. K}$$

$$A_{H3} = K. 3. n_{SS} \leftrightarrow n_{SS} = \frac{A_{H3}}{3. K}$$

$$A_{H4} = K. 2. n_{AA} \leftrightarrow n_{AA} = \frac{A_{H4}}{2. K}$$

$$A_{H5} = K. n_{AA} \leftrightarrow n_{AA} = \frac{A_{H5}}{K}$$

La fraction molaire en unités AA dans les copolymères P(SS-co-AA) s'écrit :

$$F_{AA} = \frac{n_{AA}}{n_{SS} + n_{AA}} = 1 - F_{SS}$$

Or le signal d'intérêt à 1,5 ppm correspond à la somme des H aliphatiques des deux monomères (A<sub>H3</sub> + A<sub>H4</sub> + A<sub>H5</sub>) dans le copolymère donc on obtient :

$$F_{AA} = \frac{\frac{(A_{H3}+A_{H4}+A_{H5})}{3} - \frac{(A_{H1}+A_{H2})}{4}}{\frac{(A_{H3}+A_{H4}+A_{H5})}{3}}$$

Avec

- F<sub>AA</sub> le pourcentage molaire en unités AA

- K la constante de proportionnalité

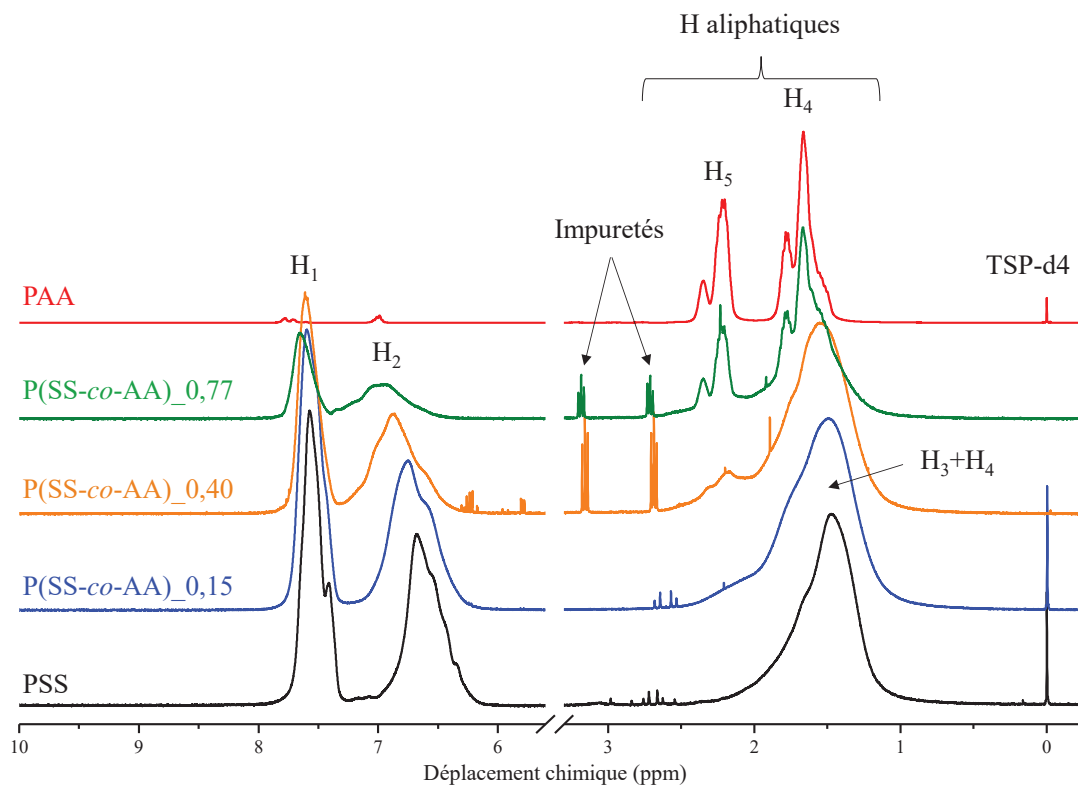
- n<sub>SS</sub> et n<sub>AA</sub> respectivement les nombres de moles d'unités SS et AA

- A<sub>H1</sub>, A<sub>H2</sub>, A<sub>H3</sub>, A<sub>H4</sub> et A<sub>H5</sub> les intégrales respectives des signaux attribués aux hydrogènes H<sub>1</sub> à H<sub>5</sub>

Ici on préférera utiliser le terme (A<sub>H1</sub> + A<sub>H2</sub>)/4 plutôt que A<sub>H1</sub>/2 ou A<sub>H2</sub>/2 pour obtenir la valeur de n<sub>AA</sub> car le résultat est plus fiable. En effet, dans certains cas, les signaux des H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub> à 6,7 et 7,5

ppm se chevauchent et ne permettent pas la mesure de l'un indépendamment de l'autre. Cette méthode de calcul permet de quantifier  $F_{AA}$  avec précision.

Les spectres RMN  $^1H$  des copolymères possédant différentes fractions molaires en unités AA sont présentés sur la Figure III. 5.



**Figure III. 5 : Spectres RMN  $^1H$  des copolymères P(SS-co-AA) de différentes compositions. Normalisation par rapport au pic des H aliphatiques entre 1 et 2 ppm (solvant :  $D_2O$ ).**

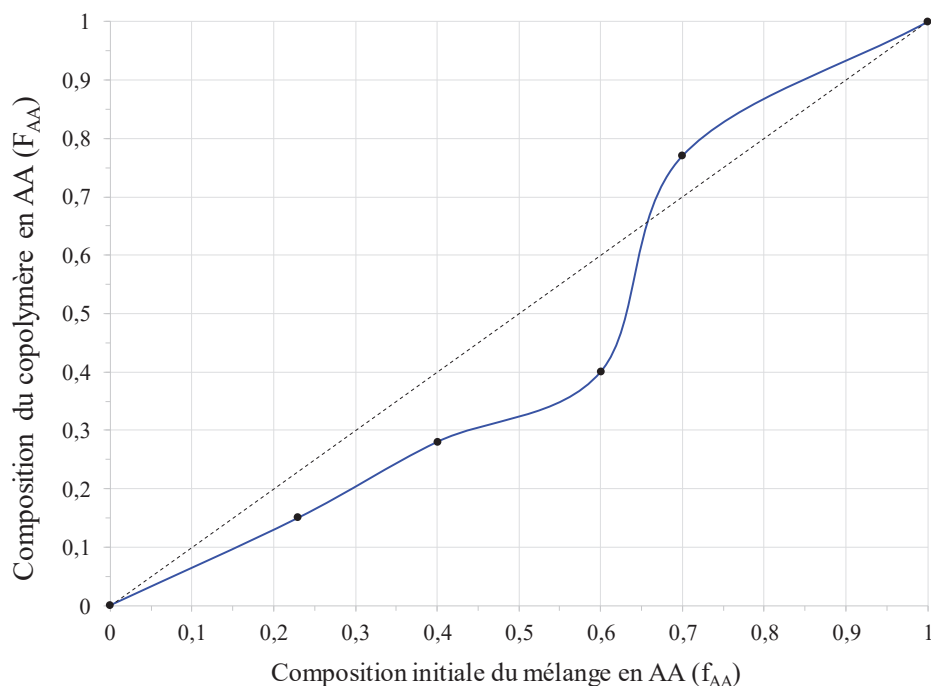
Les valeurs des intégrales sont données dans le Tableau III. 3.

**Tableau III. 3: Valeurs des intégrales des spectres RMN  $^1H$  pour les copolymères P(SS-co-AA) ( $D_2O$ )**

Copolymère	$H_1+H_2$	$H_3 + H_4$	$F_{AA}$
PSS	0,00	1,00 ( $H_3$ )   2,01 ( $H_4$ )	1,00
P(SS-co-AA)_0,04	4,00	3,11	0,04
P(SS-co-AA)_0,14	4,00	3,50	0,14
P(SS-co-AA)_0,13	4,00	3,43	0,13
P(SS-co-AA)_0,15	4,00	3,53	0,15
P(SS-co-AA)_0,28	4,00	4,19	0,28
P(SS-co-AA)_0,40	4,00	4,97	0,40
P(SS-co-AA)_0,77	4,00	12,78	0,77
PAA	4,00	2,95	0,00

On observe sur la Figure III. 5 l'augmentation de l'aire du pic des  $H_4$  et des  $H_5$  associées aux unités AA avec de l'augmentation de  $F_{AA}$ . Elle s'accompagne d'une diminution des aires sous les pics correspondant aux H aromatiques et aliphatiques associés au PSS ( $H_1$ ,  $H_2$  et  $H_3$ ).

Le calcul de  $F_{AA}$  pour différentes compositions initiales permet de tracer son évolution en fonction de la composition du mélange de monomères ( $f_{AA}$ ). Ce diagramme de composition est présenté sur la Figure III. 6. Des valeurs de conversions en monomère élevées, qui n'ont pas été calculées pour toutes les compositions, ont été visées (> 90%) afin d'obtenir des quantités de copolymères suffisantes pour effectuer les réactions ultérieures de Hofmann et de couplage avec la cellulose oxydée.



**Figure III. 6 : Diagramme de composition des copolymères P(SS-co-AA) ( $F_{AA}$ ) déterminée en RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) en fonction de la fraction molaire de AA dans le mélange initial ( $f_{AA}$ ).**

Sünbül et al.<sup>46</sup> ont calculé les rapports de réactivité du SS et de l'AA en polymérisation radicalaire comme étant respectivement  $r_{\text{NaSS}} = 2,00$  et  $r_{\text{AA}} = 0,085$ . Le produit des deux rapports de réactivité vaut 0,17 et la copolymérisation est de type statistique. Cependant, la différence entre les rapports de réactivité  $r_{\text{NaSS}}$  et  $r_{\text{AA}}$  étant importante, les comonomères sont consommés à des vitesses différentes, ce qui a pour effet de faire varier significativement la fraction molaire en comonomères dans le mélange au cours de la polymérisation. Cela induit une dérive de composition classique qui est observée sur la Figure III. 6 et qui implique que les chaînes polymères ne possèdent pas toute la même composition molaire. On voit par exemple que  $f_{AA} > F_{AA}$  pour les valeurs de  $F_{AA}$  inférieures à 0,75, puis que  $f_{AA} < F_{AA}$  pour le copolymère P(SS-co-AA)<sub>0,77</sub> ( $F_{AA} = 0,75$ ).

Il serait intéressant de mesurer les conversions en monomères associées à toutes les compositions de copolymères P(SS-co-AA) afin de discuter plus en profondeur le diagramme de composition.

La caractérisation par RMN  $^1\text{H}$  est cruciale pour déterminer la composition du copolymère P(SS-co-AA). Cependant, les hydrogènes des unités acrylamides ne sont pas visibles pour les faibles valeurs de  $F_{AA}$ . Il est donc nécessaire d'utiliser la RMN  $^{13}\text{C}$  afin de confirmer l'attribution des signaux liés aux unités acrylamides.

III.1.1.3. Caractérisation par RMN  $^{13}\text{C}$

Un exemple caractéristique de spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de P(SS-co-AA) est donné sur la Figure III. 7 :

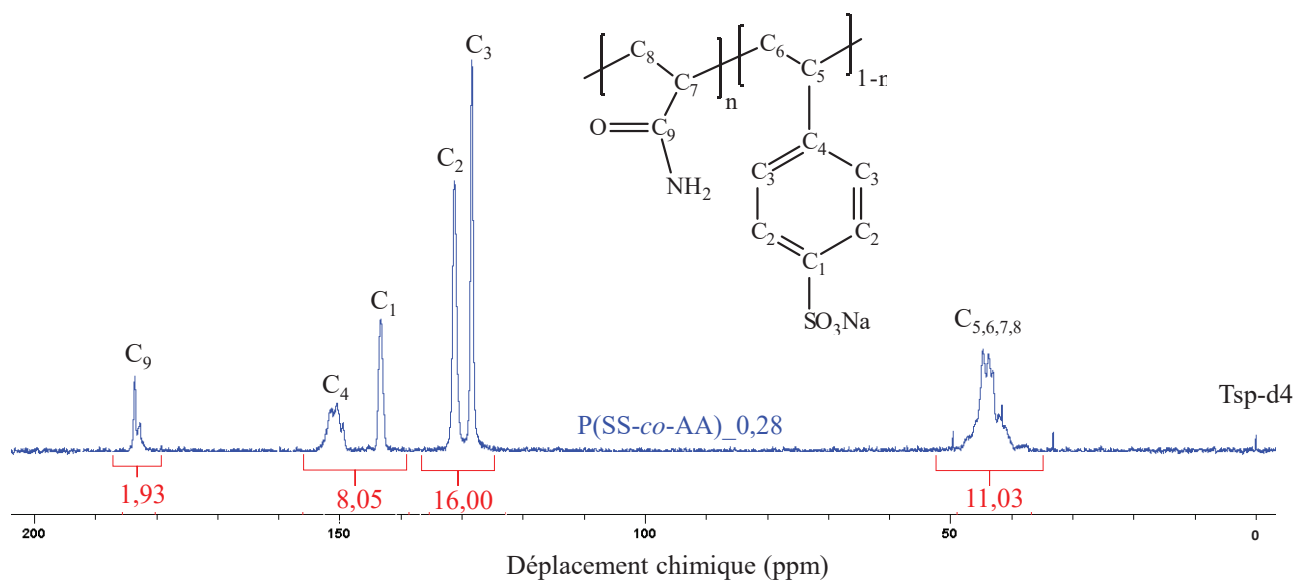


Figure III. 7 : Exemple de spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de P(SS-co-AA), ici le P(SS-co-AA)\_0,28 (solvant :  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Le Tableau III. 4 présente l'attribution des carbones du copolymère P(SS-co-AA) visibles en RMN  $^{13}\text{C}$  dans le  $\text{D}_2\text{O}$ .

Tableau III. 4 : Attribution des carbones des polymères P(SS-co-AA) (solvant :  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Attribution	Déplacement chimique (ppm)	Nombre de carbones
C <sub>1</sub>	143	1
C <sub>2</sub>	131	2
C <sub>3</sub>	128	2
C <sub>4</sub>	149 - 155	1
C <sub>5</sub>	38 - 48	1
C <sub>6</sub>	38 - 48	1
C <sub>7</sub>	38 - 48	1
C <sub>8</sub>	38 - 48	1
C <sub>9</sub>	183	1

A partir de l'attribution précédente des carbones, nous pouvons écrire les égalités suivantes pour les intégrales des signaux considérés :

$$A_{C1} = K \cdot n_{SS} \leftrightarrow n_{SS} = \frac{A_{C1}}{K}$$

$$A_{C2} = K \cdot 2 \cdot n_{SS} \leftrightarrow n_{SS} = \frac{A_{C2}}{2 \cdot K}$$

$$A_{C3} = K \cdot 2 \cdot n_{SS} \leftrightarrow n_{SS} = \frac{A_{C3}}{2 \cdot K}$$

$$A_{C4} = K \cdot n_{SS} \leftrightarrow n_{SS} = \frac{A_{C4}}{K}$$

$$A_{C5,6,7,8} = K \cdot 2 \cdot (n_{SS} + n_{AA}) \leftrightarrow n_{SS} + n_{AA} = \frac{A_{C5,6,7,8}}{2 \cdot K}$$

$$A_{C9} = K \cdot n_{AA} \leftrightarrow n_{AA} = \frac{A_{C9}}{K}$$

La fraction molaire en AA s'écrit :

$$F_{AA} = \frac{n_{AA}}{n_{AA} + n_{SS}}$$

On obtient donc les trois relations suivantes :

$$F_{AA} = \frac{A_{C5,6,7,8} - A_{C1+C4}}{A_{C5,6,7,8}} \quad \text{et} \quad F_{AA} = \frac{A_{C9}}{A_{C5,6,7,8}/2}$$

$$\text{ou} \quad F_{AA} = \frac{A_{C5,6,7,8} - (A_{C2+C3}/2)}{A_{C5,6,7,8}}$$

Avec :

- $F_{AA}$  la fraction molaire en unités AA
- $K$  la constante de proportionnalité
- $n_{SS}$  et  $n_{AA}$  respectivement les nombres de moles d'unités SS et AA
- $A_{C1}, A_{C2}, A_{C3}, A_{C4}, A_{C5,6,7,8}$  et  $A_{C9}$  respectivement les intégrales des signaux attribués aux carbones  $C_1$  à  $C_9$

Les attributions ont été vérifiées en RMN 2D par des séquences Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC) et Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT) (Annexe III. 1).

Comme le montre la Figure III. 8, le massif situé entre 40 et 48 ppm est celui des carbones aliphatiques de la chaîne PSS ( $C_5$  et  $C_6$ ) et les deux pics à 131 et 128 ppm sont attribués aux carbones aromatiques tertiaires  $C_2$  et  $C_3$  respectivement. Les spectres ont été normalisés par rapport au pic du  $C_3$ , sauf pour le PAA pour lequel le signal du  $C_7$  a été utilisé.

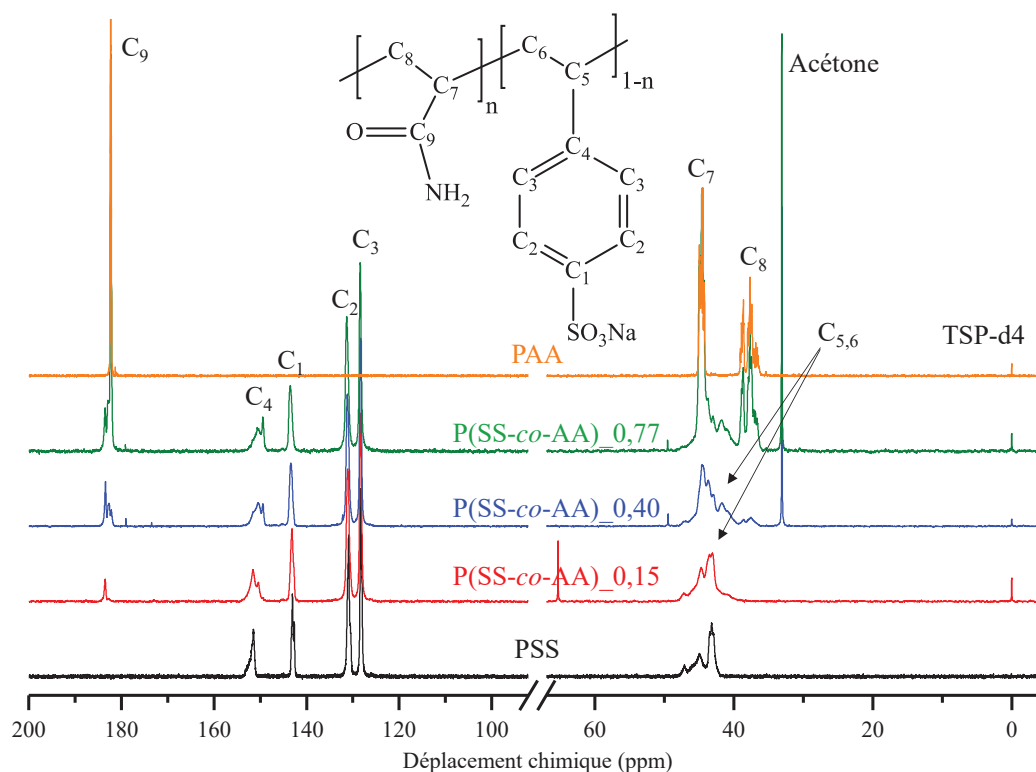


Figure III. 8 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des copolymères P(SS-co-AA) de différentes compositions ( $\text{D}_2\text{O}$ ).

Les pics situés à 143 et 150 ppm sont attribués respectivement à  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_4$ .<sup>21</sup> Le signal à 183 ppm ( $\text{C}_9$ ) est attribué au carbone de la fonction carbonyle de l'AA et permet de déterminer la composition du copolymère. On observe sur la Figure III. 8 l'augmentation de l'intensité du pic  $\text{C}_9$  ainsi que des pics  $\text{C}_7$  et  $\text{C}_8$  de l'acrylamide au fur et à mesure que la composition en AA dans le copolymère augmente. Certains spectres possèdent un large pic pour le de  $\text{C}_9$ . La littérature attribue habituellement ce type de signaux à la présence d'unités acides acryliques issues de l'hydrolyse des AA.<sup>210</sup>

Le Tableau III. 5 indique les intégrales des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  pour les copolymères P(SS-co-AA) :

Tableau III. 5 : Valeurs d'intégrales des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des copolymères P(SS-co-AA) (solvant :  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Copolymère	$\text{C}_1+\text{C}_4$	$\text{C}_2+\text{C}_3$	$\text{C}_{5,6,7,8}$	$\text{C}_9$	$F_{\text{AA}} (\text{C}_1+\text{C}_4)$	$F_{\text{AA}} (\text{C}_2+\text{C}_3)$	$F_{\text{AA}} (\text{C}_9)$
PSS	2	4,03	1,95	0	-0,02	<b>-0,03</b>	0,00
P(SS-co-AA)_0,04	-	-	-	-	-	-	-
P(SS-co-AA)_0,14	7,96	16	9,78	1,02	0,19	<b>0,18</b>	0,21
P(SS-co-AA)_0,13	7,94	16	9,32	0,78	0,15	<b>0,14</b>	0,17
P(SS-co-AA)_0,15	8,03	16	9,41	0,87	0,15	<b>0,15</b>	0,19
P(SS-co-AA)_0,28	8,05	16	11,03	1,93	0,27	<b>0,27</b>	0,35
P(SS-co-AA)_0,40	8,04	16	13,53	2,79	0,41	<b>0,41</b>	0,41
P(SS-co-AA)_0,77	8,03	16	31,73	11,83	0,75	<b>0,75</b>	0,75
PAA	0	0	1,98	1,00	1,00	<b>1,00</b>	1,01

Les compositions  $F_{\text{AA}}$  ont été calculées à partir des trois formules précédentes, cependant,  $F_{\text{AA}} (\text{C}_2+\text{C}_3)$  sera utilisée dans la suite du document car elle donne des résultats plus fiables.

Le Tableau III. 6 dresse un bilan des compositions des copolymères P(SS-co-AA) obtenues en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  en fonction des fractions molaires initiales en monomères.

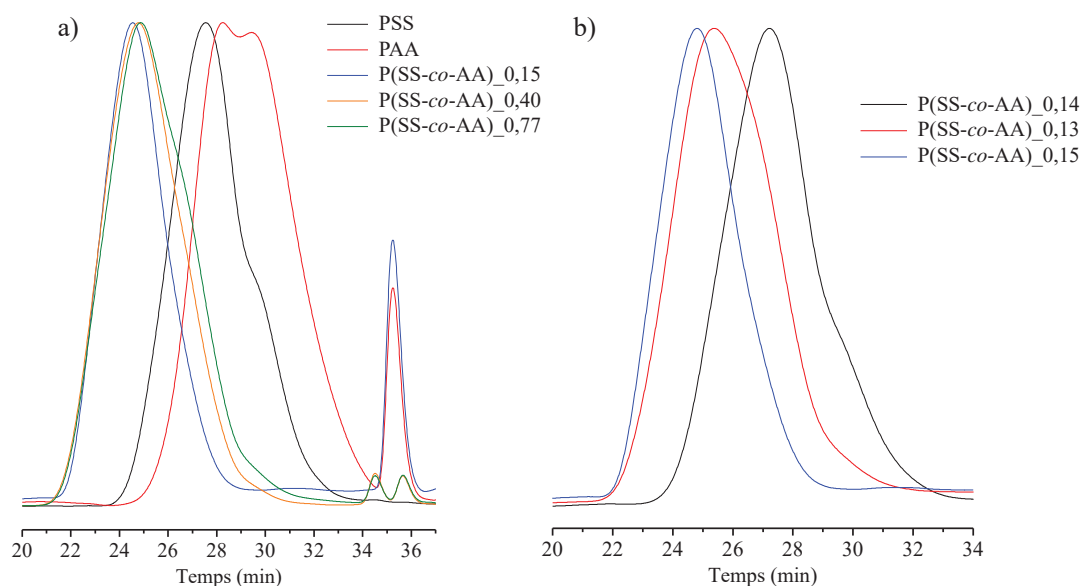
**Tableau III. 6 : Copolymères P(SS-co-AA) avec leurs compositions molaires en AA dans le copolymère ( $F_{AA}$ ) en fonction de la fraction molaire initiale en AA dans le mélange ( $f_{AA}$ ).**

Copolymère	$f_{AA}$	$F_{AA}$ ( $^1\text{H}$ )	$F_{AA}$ ( $^{13}\text{C}$ )	Rendement massique (%)
PSS	0,00	0,00	0,00	26
P(SS-co-AA)_0,04	0,09	0,04	-	9
P(SS-co-AA)_0,15	<b>0,23</b>	0,15	0,14	63
P(SS-co-AA)_0,14	<b>0,23</b>	0,14	0,18	56
P(SS-co-AA)_0,13	<b>0,23</b>	0,13	0,15	46
P(SS-co-AA)_0,28	0,50	0,28	0,28	35
P(SS-co-AA)_0,40	0,60	0,40	0,41	73
P(SS-co-AA)_0,77	0,70	0,77	0,75	54
PAA	1,00	1,00	1,00	60

Les lignes grisées indiquent les expériences de reproductibilité d'une même composition  $f_{AA}=0,23$ .

#### III.1.1.4. Analyses CES des copolymères

La Figure III. 9 présente les chromatogrammes des P(SS-co-AA) obtenus par polymérisation radicalaire.



**Figure III. 9 : Chromatogrammes des PSS, PAA et différents copolymères P(SS-co-AA) dans l'eau (CES,  $\text{NaNO}_3$  [0,1M],  $\text{pH}=7$ ). a) variation de composition des copolymères P(SS-co-AA), b) reproductibilité pour une même composition initiale de monomères**



Le PSS pur possède une masse molaire moins élevée que les copolymères P(SS-*co*-AA), avec un temps d'élution plus long. Le chromatogramme du PSS présente un épaulement vers les temps d'élution plus faibles, ce qui laisse supposer la présence de structures branchées ou de problèmes associés à l'élution. Pour les P(SS-*co*-AA), la présence d'un seul pic d'élution indique que l'on a bien obtenu un copolymère et non un mélange des deux homopolymères.

Le Tableau III. 7 donne les valeurs de  $M_n$ ,  $M_w$  et des dispersités ( $\mathcal{D}$ ) des copolymères calculées à partir d'une calibration conventionnelle (étalons PSS).

**Tableau III. 7 : Masses molaires et dispersité des copolymères P(SS-*co*-AA) obtenus par polymérisation radicalaire (colonnes PSS Suprema 30A et 1000A, calibration conventionnelle en équivalent PSS).**

Copolymère	$M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\mathcal{D}$
PSS	41 900	98 170	2,34
P(SS- <i>co</i> -AA) <sub>0,14</sub>	123 900	168 200	1,36
P(SS- <i>co</i> -AA) <sub>0,13</sub>	206 500	319 100	1,55
P(SS- <i>co</i> -AA) <sub>0,15</sub>	311 100	466 300	1,50
P(SS- <i>co</i> -AA) <sub>0,40</sub>	225 000	317 100	1,41
P(SS- <i>co</i> -AA) <sub>0,77</sub>	191 700	295 200	1,54
PAA	10 240	45 130	4,41

Ce tableau indique un  $M_n$  de 41 900 g.mol<sup>-1</sup> et une dispersité de 2,34 pour l'homopolymère PSS, ce qui est en accord avec les valeurs attendues pour une polymérisation radicalaire non contrôlée. On observe des temps d'élution plus courts, indiquant des masses molaires au pic plus élevées, pour les copolymères que pour les homopolymères (Figure III. 9.a)).

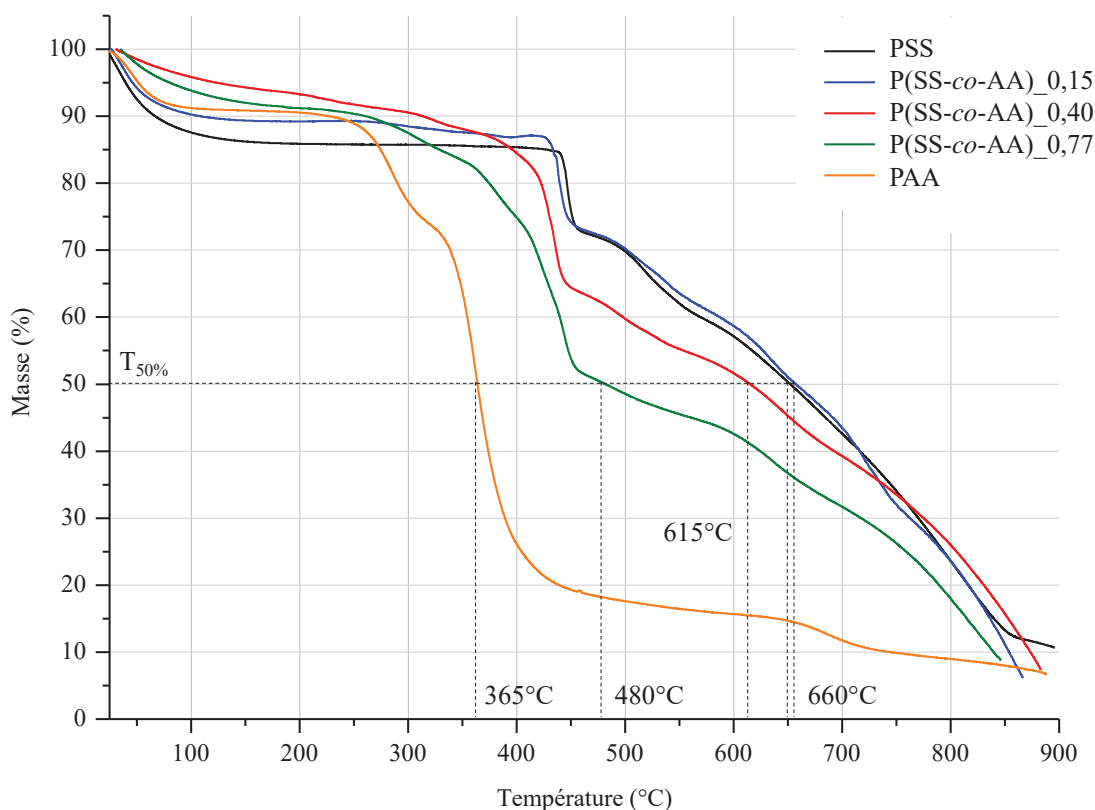
Les temps d'élution diminuent avec l'incorporation d'unités AA dans le copolymère ( $M_n$  augmente), atteignant un maximum pour la valeur de  $f_{AA}=0,23$ . Passé cette fraction molaire en AA, les masses molaires diminuent (augmentation du temps d'élution), suggérant que l'acrylamide induit des réactions de terminaisons plus rapides et/ou de transferts.

La Figure III. 9.b) montre que les analyses CES et/ou la réaction de polymérisation sont peu répétables du point de vue des valeurs des masses molaires moyennes, avec des valeurs de  $M_n$  allant 125 200 à 311 100 g.mol<sup>-1</sup> pour une même composition initiale ( $f_{AA}=0,23$ ).

#### III.1.1.5. Analyses thermiques des copolymères

##### a) ATG

La Figure III. 10 détaille les thermogrammes ATG réalisés sur les copolymères P(SS-*co*-AA) avec des compositions différentes.



**Figure III. 10 : Thermogrammes ATG des copolymères P(SS-co-AA) (sous He, de 25 à 900°C avec une rampe de 10°C.min<sup>-1</sup>).**

Pour tous les copolymères, une perte d'eau classique des polymères hydrophiles hydratés est visible entre 25 et 150°C. Le PSS présente une première dégradation à 450°C suivie par une perte de masse plus importante entre 450 et 900°C. L'homopolymère PAA possède une première dégradation qui intervient entre 240 et 300°C suivie par une autre perte de masse entre 300 et 450°C. On observe une augmentation de la perte de masse intervenant entre 240 et 450°C avec l'augmentation de la fraction molaire en unités AA dans les copolymères P(SS-co-AA). Il est ainsi observé que le P(SS-co-AA)<sub>0,77</sub> est moins stable thermiquement que le P(SS-co-AA)<sub>0,44</sub>, lui-même moins stable que le P(SS-co-AA)<sub>0,15</sub> avec des valeurs de T<sub>50%</sub> respectives de 480°C, 615°C et 660°C.

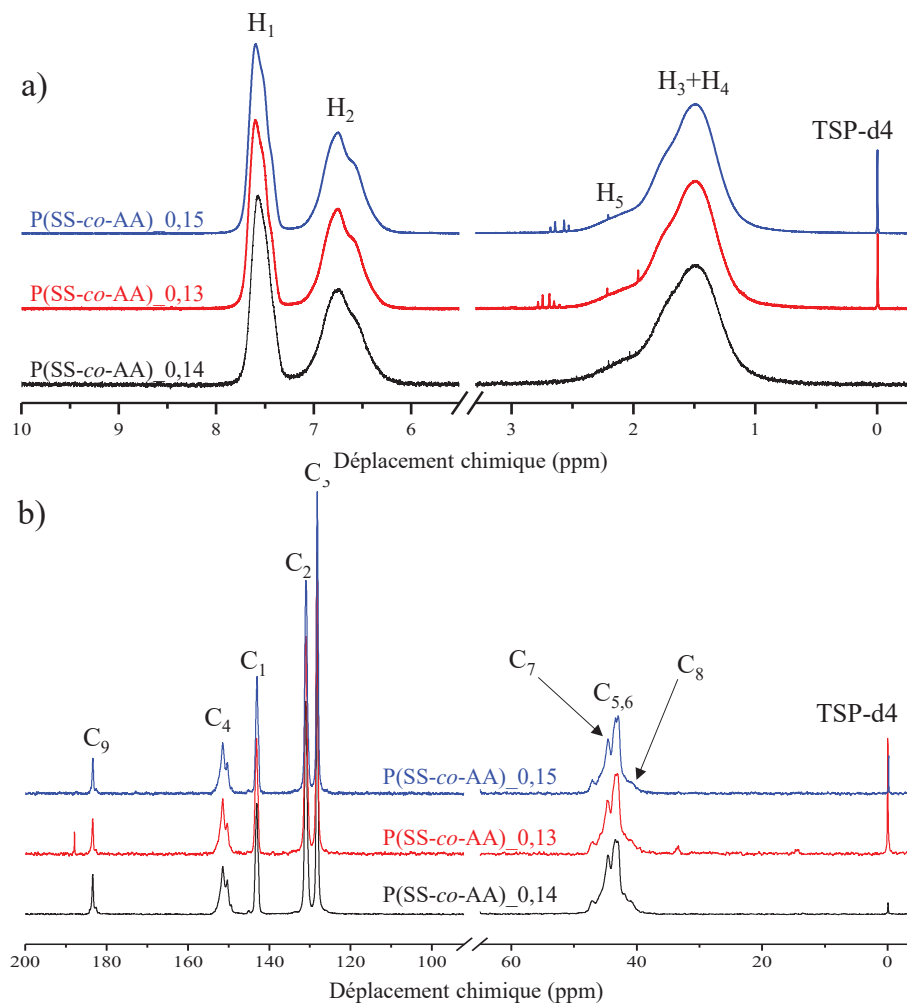
#### b) DSC

Les différents copolymères ainsi que les homopolymères ont été analysés par DSC sans pour autant qu'une T<sub>g</sub> puisse clairement être observée (Annexe III. 3). Le léger endotherme observé dans la région de 205-210°C pour tous les échantillons correspond à une impureté au sein du four. Des travaux antérieurs ont montré que la T<sub>g</sub> du PSS et de copolymères poly(styrène sulfonate)-poly(acide acrylique) était non-déTECTABLE pour des fractions molaires supérieures à 40%.<sup>211,212</sup> La T<sub>g</sub> du PSS a été estimée à 211°C, ce qui est plus élevé que la valeur de 180°C relevée par Imre *et al.*<sup>213</sup> pour le PSS pur. Du fait du caractère non conclusif de la mesure, les analyses DSC ne seront pas discutées dans la suite de ce document.

### III.1.2. Etude de la répétabilité sur une composition

Les tests de répétabilité de la copolymérisation du SS et de l'AA ont été effectués sur une composition de 23 mol.% en acrylamide. Cette valeur de  $F_{AA}$  a été choisie car elle permet d'obtenir un copolymère possédant une IEC élevée (PSS pur) avec suffisamment de fonctions réactives vis-à-vis de la réaction d'AR. L'analyse des spectres FT-IR pour les trois copolymères P(SS-co-AA)<sub>0,14</sub>, P(SS-co-AA)<sub>0,13</sub> et P(SS-co-AA)<sub>0,15</sub> tracés sur la figure en Annexe III. 4 présente des spectres FT-IR similaires en tous points pour les trois expériences, confirmant ainsi que la composition des polymères est identique.

La Figure III. 11 présente les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de ces copolymères.



**Figure III. 11 : Spectres a) RMN <sup>1</sup>H et b) RMN <sup>13</sup>C de trois copolymères P(SS-co-AA) avec une même composition initiale ( $f_{AA}=0,23$ ) en monomères (D<sub>2</sub>O).**

Les spectres <sup>1</sup>H (Figure III. 11.a)) sont très similaires et on y retrouve pour chacun les signaux caractéristiques du PSS ainsi que l'épaule à 2-2,5 ppm attribué au H<sub>5</sub> de l'acrylamide. Ici encore, les hydrogènes labiles NH<sub>2</sub> des fonctions amides ne sont pas détectés. On observe sur la Figure III. 11.b) que les spectres RMN <sup>13</sup>C des copolymères sont aussi presque identiques, mis à part la présence

d'un second pic dans la zone des carbonyles à 188 ppm pour P(SS-co-AA)<sub>0,13</sub> attribué à une impureté.

Le calcul des compositions des copolymères est donné dans le Tableau III. 8.

**Tableau III. 8 : Compositions des P(SS-co-AA) avec une même composition initiale du mélange de monomères  $f_{AA} = 0,23$ .  $F_{AA}$  désigne la fraction molaire d'unités AA dans le copolymère mesurée par RMN  $^1\text{H}$  ou analyse élémentaire (AE).**

Copolymère	$f_{AA}$	$F_{AA}$ ( $^1\text{H}$ ) (AE)	$F_{AA}$ ( $^{13}\text{C}$ )	Rendement massique (%)
P(SS-co-AA) <sub>0,14</sub>	0,23	0,14 (0,19)	0,18	48
P(SS-co-AA) <sub>0,13</sub>	0,23	0,13 (0,20)	0,14	46
P(SS-co-AA) <sub>0,15</sub>	0,23	0,15	0,15	63

Même si la CES indique que les masses molaires obtenues varient d'une synthèse à l'autre, les analyses RMN et FT-IR nous permettent de conclure que les copolymérisations sont répétées en termes de composition (Figure III. 9, page 115). On note aussi que l'analyse élémentaire (AE) de l'azote présentée dans le Tableau III. 8 semble indiquer une fraction molaire en AA plus élevée.

Nous avons donc montré que la synthèse d'un copolymère P(SS-co-AA) par polymérisation radicalaire est possible, et que la fraction molaire finale en unités AA dans le copolymère ( $F_{AA}$ ) était liée à une dérive de composition.

Les copolymères de compositions variables ont été entièrement caractérisés par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , et FT-IR, ainsi que par CES et par ATG. Ils serviront ensuite de précurseurs pour la synthèse d'un polyélectrolyte réactif via l'hydrolyse des unités AA par la réaction de Hofmann.

### III.2. Synthèse du copolyélectrolyte P(SS-co-VAm) par réaction de Hofmann

Comme détaillé dans la partie bibliographique (I.1.3.3.c), page 42), la réaction de Hofmann permet d'obtenir une poly(vinylamine) (PVAm) à partir du PAA synthétisé par polymérisation radicalaire.

Nous avons tout d'abord choisi de comparer le PVAm-Hof issu de cette réaction à des polyamines commerciales : un homopolymère poly(vinylamine) (PVAm-Com) ainsi que le Xelorex F3000 (PVAm-XX) qui est un copolymère à base de vinylamine/acide acrylique/N-vinylformamide (35/30/35).

Nous avons choisi de comparer nos copolymères réactifs au Xelorex car ce copolymère commercial possède des unités PVAm ainsi qu'une masse molaire élevée. Il sera utilisé dans le Chapitre V pour la formation de membranes électrolytes suite à une réaction d'amination réductrice avec les celluloses oxydées périodate. Les conclusions de cette étude nous serviront ensuite de base pour transposer la réaction de Hofmann aux copolymères P(SS-co-AA) afin de former un polyélectrolyte réactif P(SS-co-VAm) dans un deuxième temps.

#### III.2.1. Réaction de Hofmann sur l'homopolymère PAA

Le Tableau III. 9 détaille les polyamines et la méthode de purification utilisée ainsi que leur composition chimique évaluée par RMN  $^{13}\text{C}$  après purification (Figure III. 12).

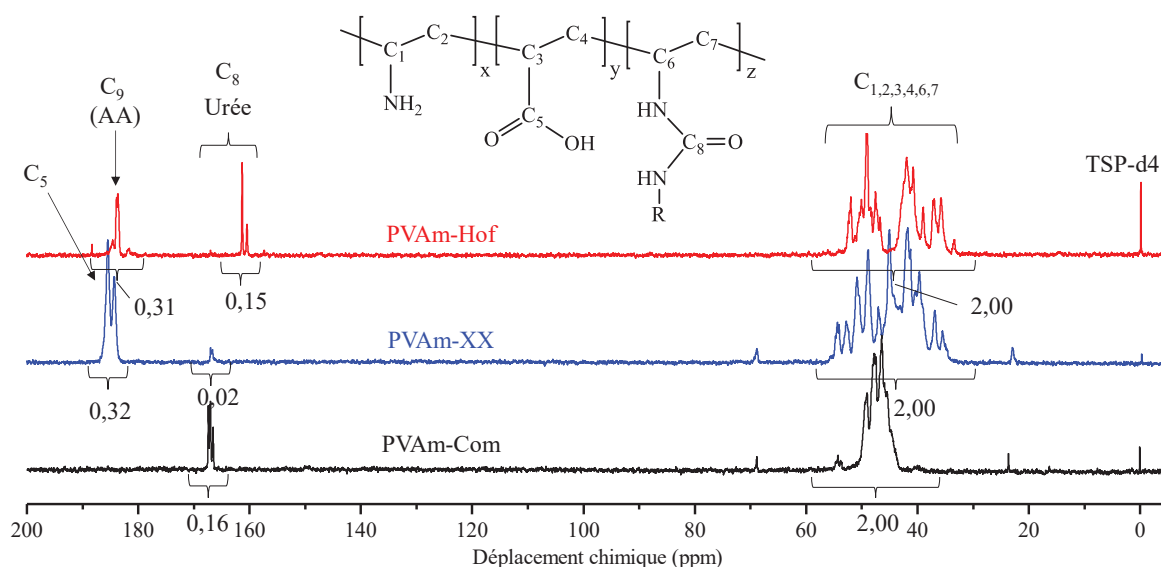
**Tableau III. 9 : Caractéristiques des polyamines commerciales et synthétisées au laboratoire.  $F_A$  représente la fraction molaire en fonctions amines. Conditions d'analyse CES en partie II.4.6 (page 94).**

Polymère	Abréviation	Fournisseur	Purification	$F_A$ ( $^{13}\text{C}$ )	$M_w$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$M_n$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\bar{D}$
Poly(vinylamine hydrochloride)	PVAm-Com	Polyscience	NaOH 5wt.%, 7j, 70°C	0,84	$7,61\cdot 10^4$	$3,83\cdot 10^4$	2,0
Xelorex F3000	PVAm-XX	BASF	NaOH 5wt.%, 7j, 70°C	0,68	$2,01\cdot 10^5$	$1,21\cdot 10^5$	1,7
Poly(vinylamine hydrochloride)	PVAm-Hof	<i>Synthétisé en laboratoire</i>	Dialyse/H <sub>2</sub> O	0,76	$6,91\cdot 10^4$	$3,39\cdot 10^4$	2,0

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des trois polyamines étudiées sont détaillés sur la Figure III. 12.

Les chromatogrammes des polyamines sont présentés en Annexe III. 5 et les masses molaires des polyamines ont été calculées à partir de la détermination du  $dn/dC$  de la PVAm-Com ( $dn/dC=0,1650$ ).

La Figure III. 12 indique que les trois polyamines possèdent une fraction d'unités non aminées localisées entre 190 et 160 ppm. Elles sont le résultat d'une hydrolyse partielle des unités NVF ou AA du précurseur de la vinylamine ou de la présence de fonctions acide carboxylique dans le cas du PVAm-XX (30 mol.%). Les valeurs les plus faibles de déplacements chimiques (160–170 ppm) correspondent à des fonctions de type alkylurées ou alkylacylurées obtenues comme produits secondaires de la réaction de Hofmann PVAm-Hof.<sup>80</sup>



**Figure III. 12 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des poly(vinylamine) commerciales (PVAm-Com et PVAm-XX [z=0]) et de celle issue de la réaction de Hofmann (PVAm-Hof).**

La formation d'urée n'est pas habituellement observée lors de l'hydrolyse basique du PVNF.<sup>77</sup> Le massif à 167 ppm correspond donc plus vraisemblablement à une impureté initialement présente dans le PVAm-Com ou à des unités NVF non hydrolysées.

La fraction molaire de ces impuretés est évaluée à 16% et 8% pour le PVAm-Com et le PVAm-Hof respectivement. Les signaux situés à 182-183 ppm correspondent à des unités acrylamides non converties par la réaction de Hofmann ( $C_9$ ,  $F_{AA}=0,16$ ) pour PVAm-Hof. Le Tableau III. 10 donne une attribution des fonctions résiduelles observées en RMN  $^{13}\text{C}$  pour les poly(vinylamines).

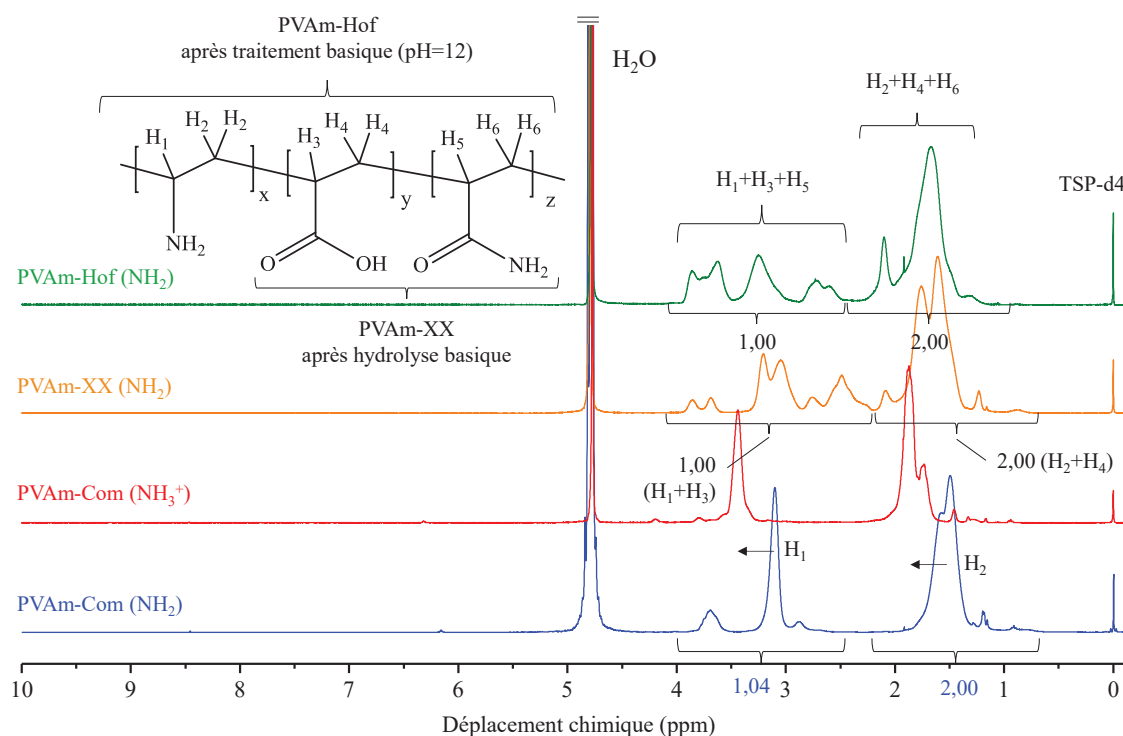
**Tableau III. 10 : Type d'impuretés rencontrées dans les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des polyamines commerciales hydrolysées et issues de la réaction de Hofmann.**

Polymère	Déplacement chimique de l'impureté (ppm)	Type d'impureté	Fraction molaire d'impuretés
PVAm-XX	186	Acide carboxylique	0,32
PVAm-Hof	161 & 183	Urée & acrylamide & acides carboxyliques	0,24 (0,08 + 0,16)
PVAm-Com	167	Autre impureté	0,16

Le PVAm-Com possède lui aussi des fonctions NVF résiduelles provenant du procédé de synthèse. Le traitement basique a donc permis d'hydrolyser les fonctions NVF en vinylamines par la réaction détaillée dans la partie I.1.3.3.c) (page 41). La disparition du pic des amides à 8 ppm, visible sur les spectres RMN  $^1\text{H}$  (Annexe III. 8) des polymères avant et après traitement basique, indique que l'hydrolyse des NVF est totale.

La Figure III. 13 présente les spectres RMN  $^1\text{H}$  de la PVAm-Com et du polymère PVAm-Hof issu de la réaction de Hofmann sur l'homopolymère PAA. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la PVAm-Com présente

deux pics distincts à 1,5 et 3,1 ppm correspondant respectivement aux H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub>. La PVAm-Hof est initialement protonée à l'issue de la réaction de Hofmann (pH=2). Cependant, elle a aussi été analysée sous sa forme basique (NH<sub>2</sub>) en la solubilisant dans une solution de soude (pH=12) avant dialyse. On distingue clairement sur la Figure III. 13 la variation de déplacement chimique des H aliphatiques lors de la protonation de la PVAm-Com (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) par rapport à la forme non protonée NH<sub>2</sub>.



**Figure III. 13 : Spectres RMN <sup>1</sup>H des poly(vinylamine) commerciales (PVAm-Com et PVAm-XX) et synthétisée par la réaction de Hofmann (PVAm-Hof) sous leur forme non protonée NH<sub>2</sub>.**

Cette variation est aussi observable pour le PVAm-Hof, comme le montre l'Annexe III. 9 avec le déplacement d'une partie des signaux H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub> et H<sub>6</sub> vers des plus hautes valeurs de déplacement chimique pour la forme protonée. Plusieurs pics de faibles intensités sont visibles dans la zone de déplacement des hydrogènes aliphatiques entre 2 et 4 ppm pour le PVAm-XX et le PVAm-Hof, confirmant que l'on est en présence de copolymères. Il s'agit dans le cas du PVAm-XX des H aliphatiques des unités acide acrylique qui le constituent à hauteur de ~30%. Pour le PVAm-Hof, ces fonctions résiduelles sont associées à l'hydrolyse incomplète des fonctions AA par la réaction de Hofmann et à des réactions secondaires. Elles peuvent donc être des acrylamides, des acides carboxyliques ou des urées.

Ces observations sont confirmées par l'étude des spectres FT-IR en Annexe III. 6 indiquant la présence de fonctions carbonyles d'intensités variables à 1670 cm<sup>-1</sup> pour tous les produits. Le polymère PVAm-Hof possède le pic le plus intense pour les ν(C=O) à 1670 cm<sup>-1</sup> ce qui confirme qu'une partie non négligeable des fonctions acrylamides n'a donc pas réagi. La présence des bandes à 3500-3300, 1560 et 830 cm<sup>-1</sup> montre cependant la formation de fonctions amines primaires et attestent

de la réussite de la réaction de Hofmann. Le PVAm-XX et le PVAm-Com présentent aussi des signaux dans la zone des C=O, indiquant la présence d'unités acide acrylique, pour PVAm-XX, et des fonctions de type amide ou urée non visibles en RMN  $^1\text{H}$  dans le cas du PVAm-Com.

Les analyses thermogravimétriques des polymères sont données dans l'Annexe III. 10. On y observe que la stabilité thermique, représentée par le  $T_{50\%}$ , est différente pour les trois copolymères. La poly(vinylamine) commerciale est la moins stable thermiquement avec  $T_{50\%}=282^\circ\text{C}$  suivie par la PVAm-Hof ( $T_{50\%}=345^\circ\text{C}$ ) et enfin par PVAm-XX ( $T_{50\%}=397^\circ\text{C}$ ).

Les différentes méthodes de caractérisation ont permis de mettre en évidence la présence d'unités acrylamides résiduelles après la réaction de Hofmann sur l'homopolymère PAA. Cependant, la réaction permet d'obtenir 76 mol.% d'amines sur le produit final et l'étude des polyamines commerciales indique que l'obtention d'une poly(vinylamine) pure constitue un défi en tant que tel. La réaction de Hofmann sera utilisée pour produire des unités amines réactives au sein des copolymères P(SS-co-AA) dans la partie suivante.



### III.2.2. Réaction de Hofmann sur les copolymères P(SS-co-AA)

L'équation bilan de la réaction de Hofmann sur le P(SS-co-AA) est donnée sur la Figure III. 14.

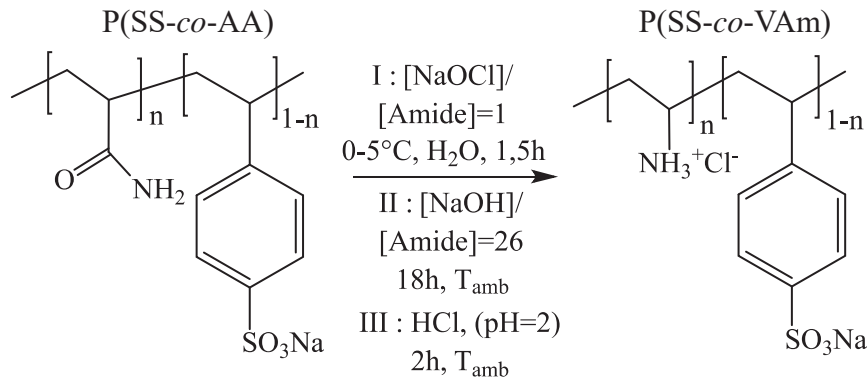


Figure III. 14 : Equation bilan de la réaction de Hofmann sur le P(SS-co-PAA).

#### III.2.2.1. Analyse des copolymères par spectroscopie FT-IR

Les analyses FT-IR des copolyélectrolytes (Figure III. 15) indiquent la présence d'amines protonées à travers la présence de plusieurs nouvelles bandes d'absorption.

On observe une vibration de déformation de la liaison N-H<sup>+</sup> à 1520 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'une large bande liée à la vibration d'élongation de cette même liaison entre 2700 et 3350 cm<sup>-1</sup>. La présence d'amines sous leur forme protonée est liée à l'étape d'acidification qui intervient à la fin de la réaction de Hofmann. La variation de composition des copolymères est aussi visible grâce à la diminution de l'intensité des bandes d'absorption de la liaison C-H aromatique à 830 et 770 cm<sup>-1</sup> et de la liaison -S-O de la fonction sulfonate des unités PSS.

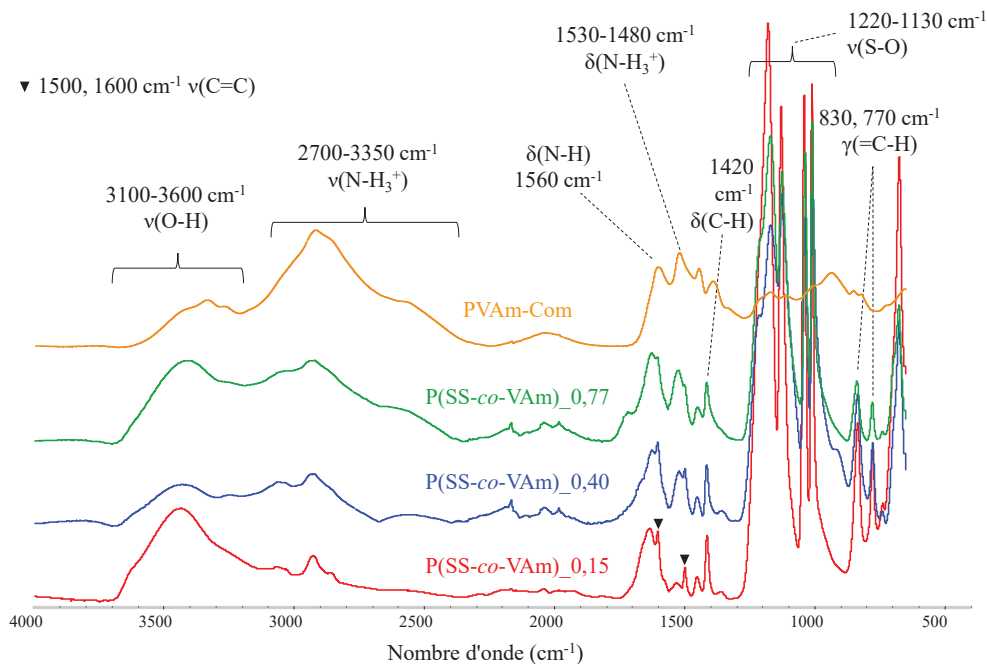


Figure III. 15 : Spectres FT-IR des copolymères P(SS-co-VAm) sous leur forme protonée (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

III.2.2.2. Caractérisation du polyélectrolyte par RMN

a) Analyse des polyélectrolytes par RMN  $^1\text{H}$

De la même manière que pour le copolymère P(SS-co-AA), il est possible de calculer la composition chimique molaire du copolyélectrolyte en faisant le rapport des intégrales des hydrogènes aliphatiques et aromatiques. La méthode de calcul est la même que celle détaillée dans la partie précédente (III.1.1.2, page 108).

Il n'est cependant pas possible d'accéder à la fraction molaire en amine ( $F_A$ ) via l'analyse des spectres RMN  $^1\text{H}$  : seule la somme des fonctions amines et amides résiduelles est calculable ( $F_{AA+A}$ ). La quantification des amines formées se fera donc en soustrayant les fonctions amides résiduelles (quantifiées par RMN  $^{13}\text{C}$ ) de la quantité totale de fonctions amides et amines mesurées en RMN  $^1\text{H}$ .

La Figure III. 16 montre l'évolution du spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère P(SS-co-AA)<sub>0,40</sub> après la réaction de Hofmann avec comme référence le PSS ainsi que la PVAm-Com.

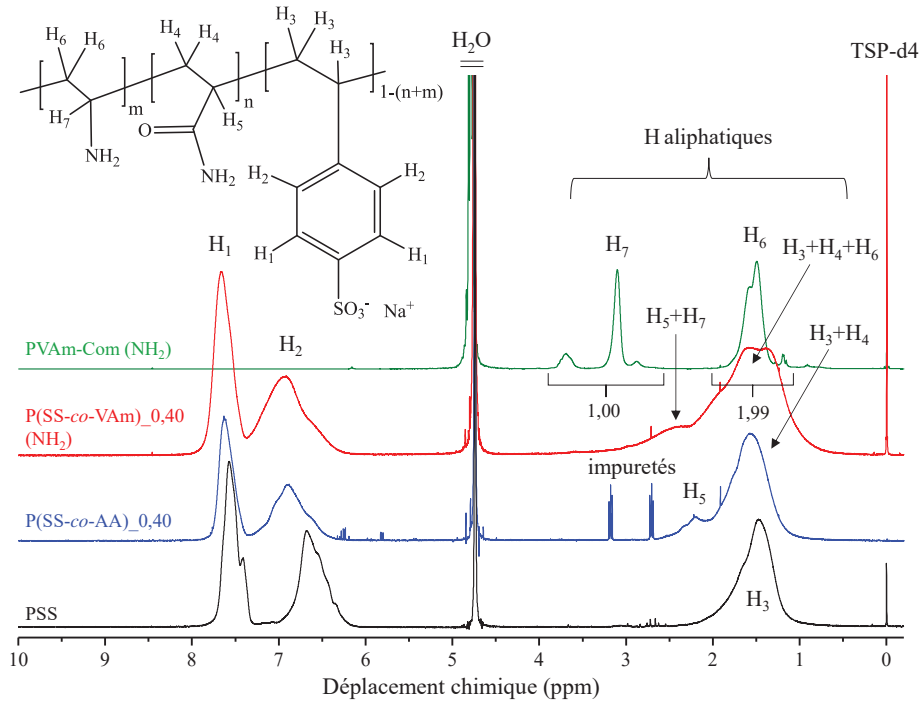


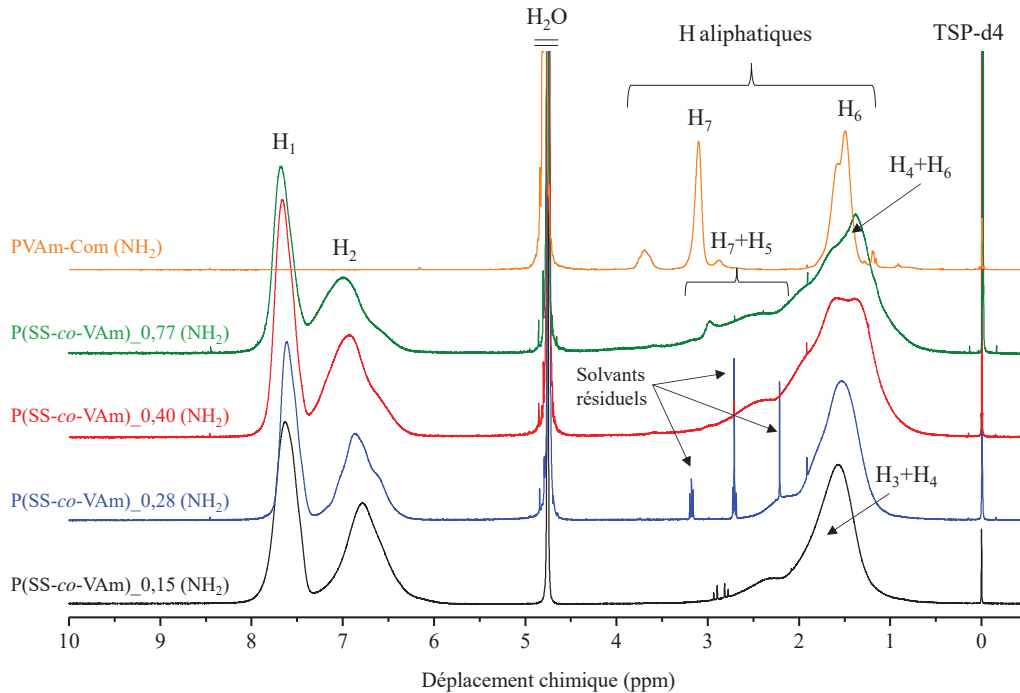
Figure III. 16 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du P(SS-co-AA)<sub>0,40</sub> avant et après la réaction de Hofmann en comparaison du PSS et de PVAm-Com. (Solvant : D<sub>2</sub>O).

Les polyélectrolytes ont préalablement été neutralisés dans une solution de NaOH (pH=12) avant d'être dialysés et lyophilisés afin d'être analysés sous leur forme basique non protonée. Ceci a pour but d'éviter la formation de complexes polyélectrolytes entre les fonctions  $-\text{SO}_3^-$  du PSS et  $\text{NH}_3^+$  de la PVAm qui pourrait nuire à l'acquisition des spectres RMN en solution.

On observe que l'épaule caractéristique de la présence des unités AA à 2,2 ppm (P(SS-co-AA)<sub>0,40</sub>) est encore visible après la réaction de Hofmann à 2,2-2,6 ppm. Dans le cas de la PVAm-Com, l'atome d'hydrogène le plus proche de la fonction  $-\text{NH}_2$  est aussi le plus déblindé à 3,4 ppm

(H<sub>7</sub>). Après la réaction de Hofmann (P(SS-co-VAm)<sub>0,40</sub>), l'épaule à 2,6 ppm est donc attribuable au proton le plus déblindé de la chaîne aliphatique (proton H<sub>7</sub>). Il peut aussi s'agir de H<sub>5</sub> dans l'éventualité où des unités AA sont toujours présentes du fait d'une hydrolyse partielle.

La Figure III. 17 présente les spectres RMN <sup>1</sup>H des polyélectrolytes obtenus par la réaction de Hofmann sur les P(SS-co-AA) de différentes compositions.



**Figure III. 17 : Spectres RMN <sup>1</sup>H des différents copolyélectrolytes P(SS-co-VAm) (solvant : D<sub>2</sub>O).**

Pour tous les copolymères, on observe la présence d'un épaulement d'intensité variable sur le signal des H aliphatiques à 2,2-3,0 ppm dont l'intensité augmente avec F<sub>AA</sub> dans le précopolymère. Ainsi, pour P(SS-co-VAm)<sub>0,44</sub> et 0,77, des signaux supplémentaires sont clairement visibles à 1,4 et 3,0 ppm. Ils sont attribués aux unités amines des copolymères H<sub>7</sub> et H<sub>6</sub> car ils ne sont pas présents dans le spectre du PSS ou pour des fractions molaires plus faibles en AA. Ils sont d'ailleurs bien visibles sur le spectre de la PVAm-Com (NH<sub>2</sub>). Le signal à 1,1-2,3 ppm est celui des hydrogènes plus éloignés des hétéroatomes (H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>) et qui sont donc les moins déblindés. Les intégrales des spectres RMN <sup>1</sup>H sont données dans le Tableau III. 11.

Les valeurs de F<sub>AA+A</sub> sont calculées de la même manière que pour les P(SS-co-AA) (III.1.1.2, page 108).

P(SS-co-VAm)<sub>0,15A</sub> et B sont deux itérations réalisées à partir du même précopolymère P(SS-co-AA)<sub>0,15</sub>. On retrouve les valeurs initialement obtenues pour les P(SS-co-AA) sauf pour le copolyélectrolyte P(SS-co-VAm)<sub>0,77</sub> pour lequel F<sub>AA+A</sub>=0,58 au lieu des 0,77 attendus. Cela s'explique certainement par l'obtention d'un spectre RMN <sup>1</sup>H de moins bonne qualité liée à la présence de complexes polyélectrolytes en solution.

L'ajout de NaOD dans le tube afin de limiter les interactions électrostatiques entre les  $\text{NH}_3^+$  et les  $\text{SO}_3^-$  n'a cependant pas permis d'améliorer l'acquisition.

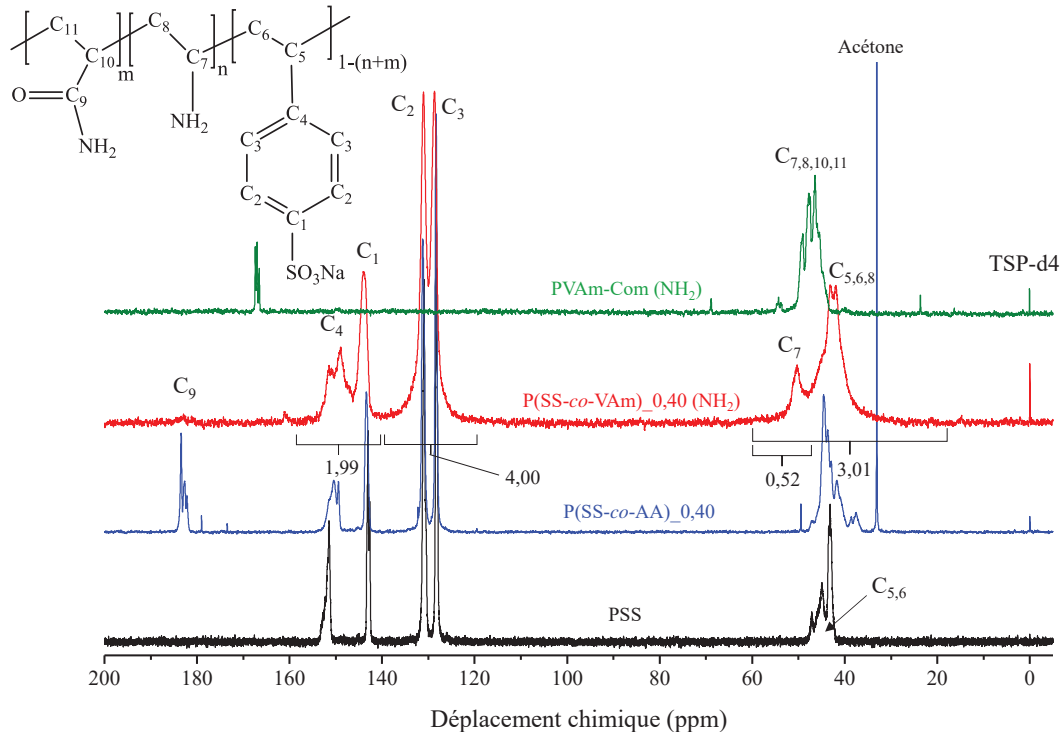
**Tableau III. 11 : Valeurs des intégrales des spectres RMN  $^1\text{H}$  pour les copolymères P(SS-co-VAm) après la réaction de Hofmann (solvant :  $\text{D}_2\text{O}$ )**

Copolymère	$\text{H}_1+\text{H}_2$	$\text{H}_3+\text{H}_4$	$F_{\text{AA+A}}$
P(SS-co-VAm)_0,15A	4	3,43	0,13
P(SS-co-VAm)_0,15B	4	3,47	0,14
P(SS-co-VAm)_0,14	4	3,50	0,14
P(SS-co-VAm)_0,28	4	4,16	0,28
P(SS-co-VAm)_0,40	4	4,96	0,40
P(SS-co-VAm)_0,77	4	7,16	0,58

b) Analyse des spectres RMN  $^{13}\text{C}$

La Figure III. 18 présente les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du PSS, d'un précurseur P(SS-co-AA)<sub>0,40</sub>, du copolymère après la réaction de Hofmann P(SS-co-VAm)<sub>0,40</sub> et de la poly(vinylamine) commerciale sous leurs formes non protonées.

Les attributions des signaux sont les mêmes que pour le précopolymère P(SS-co-AA) et ont été résumées dans le Tableau III. 4 (page 112). On observe l'apparition d'un nouveau signal à 50 ppm pour le copolymère P(SS-co-VAm)<sub>0,40</sub> correspondant au carbone  $\text{C}_7$  des amines formées suite à la réaction de Hofmann. Un signal de très faible intensité des unités AA résiduelles est observé à 183 ppm pour P(SS-co-VAm)<sub>0,40</sub>.



**Figure III. 18 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de P(SS-co-AA)<sub>0,40</sub> avant et après la réaction de Hofmann en comparaison du PSS et de PVAm-Com (solvant :  $\text{D}_2\text{O}$ ).**

La modification chimique de la chaîne polymère après la réaction de Hofmann est encore plus visible sur la Figure III. 19 montrant l'évolution des compositions des copolyélectrolytes. L'évolution de l'intensité du pic à 50 ppm (C<sub>7</sub>) avec l'augmentation F<sub>AA</sub> dans le précopolymère est visible.

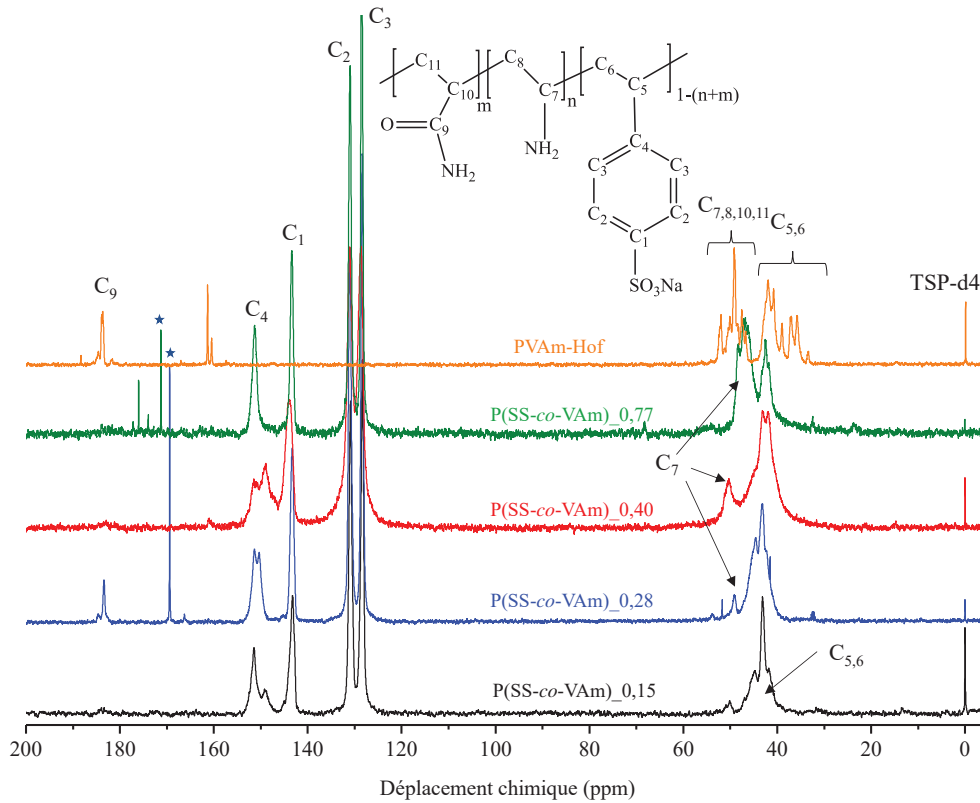


Figure III. 19 : Spectres RMN <sup>13</sup>C des copolyélectrolytes P(SS-co-VAm) (solvant : D<sub>2</sub>O).

Cela est notamment visible sur le spectre du P(SS-co-VAm)<sub>0,77</sub> où les pics de C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub> sont tous deux situés dans le massif le plus déblindé entre 44 et 50 ppm. Le spectre du PVAm-Hof montre de nombreux pics dans cette zone (30-55 ppm) comparé à celui du PVAm-Com (Figure III. 18) ce qui suggère que le produit contient des impuretés comme expliqué précédemment. On observe le même pic résiduel des C<sub>9</sub> pour le produit P(SS-co-VAm)<sub>0,28</sub> ainsi qu'un pic à 170 ppm qui correspond certainement à une impureté pouvant être une fonction acide carboxylique, comme cela été décrit par El Achari *et al.*<sup>80</sup>

En reprenant la méthode et les égalités décrites dans la partie III.1.1.3 (page 112) il est possible de calculer la quantité finale de fonctions amides ayant réagies dans le copolymère (noté F<sub>A</sub>) avec l'une ou l'autre des relations suivantes :

$$F_A = \frac{A_{C5,6,7,8,10,11} - A_{C3+C4}}{A_{C5,6,7,8,10,11}} - \frac{A_{C9}}{A_{C5,6,7,8,10,11}/2}$$

$$F_A = \frac{A_{C5,6,7,8,10,11} - (A_{C2+C3}/2)}{A_{C5,6,7,8,10,11}} - \frac{A_{C9}}{A_{C5,6,7,8,10,11}/2}$$

Les valeurs des intégrales des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  sont détaillées dans le Tableau III. 12. Le rapport entre  $C_7$  et  $C_{5,6,8}$  permet de retrouver les valeurs de  $F_A$  avec la formule  $F_{A(C7)}=A_{C7}/(A_{C5,6,7,8,10}/2)$ , ce qui confirme notre attribution. Le faible rapport signal/bruit ne permet pas de quantifier la fraction résiduelle en AA visible sur le spectre du P(SS-co-VAm)<sub>0,40</sub> (Figure III. 19).

Les valeurs de  $F_A$  sont ainsi calculées à partir des intégrales sont détaillées dans le Tableau III. 12

**Tableau III. 12 : Valeurs des intégrales des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  pour les copolymères P(SS-co-VAm).  $F_A$  désigne la fraction molaire en amine dans le copolymère P(SS-co-VAm) avec  $F_A=F_{AA+A} - F_{AA}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ )**

Copolymère	$C_1+C_4$	$C_2+C_3$	$C_7$	$C_{5,6,7,8}$	$C_9$	$F_{AA+A}$ ( $C_1+C_4$ )	$F_{AA+A}$ ( $C_2+C_3$ )	$F_{AA}$ ( $C_9$ )	$F_A$	$F_A$ ( $C_7$ )
P(SS-co-VAm) <sub>0,15A</sub>	7,92	16,00	0,62	9,18	0,00	0,14	0,13	0,00	<b>0,13</b>	0,14
P(SS-co-VAm) <sub>0,15B</sub>	8,00	16,00	0,58	9,08	0,27	0,12	0,12	0,06	<b>0,06</b>	0,13
P(SS-co-VAm) <sub>0,14</sub>	8,07	16,00	0,41	8,51	0,00	0,05	0,06	0,00	<b>0,06</b>	0,10
P(SS-co-VAm) <sub>0,28</sub>	7,94	16,00	0,64	10,70	0,76	0,26	0,25	0,14	<b>0,11</b>	0,12
P(SS-co-VAm) <sub>0,40</sub>	8,04	16,00	2,08	12,07	0,00	0,34	0,34	0,00	<b>0,34</b>	0,34
P(SS-co-VAm) <sub>0,77</sub>	7,96	16,00	10,14	16,45	0,00	0,52	0,51	0,00	<b>0,51</b>	0,62

Les copolymères P(SS-co-VAm)<sub>0,15A</sub> et P(SS-co-VAm)<sub>0,15B</sub> désignent deux copolymères issus du même précurseur P(SS-co-AA)<sub>0,15</sub> pour lesquels la réaction de Hofmann a été réalisée en utilisant des rapports  $\alpha = [\text{NaOCl}]/[\text{Amide}]$  (I) différents.

Les valeurs en rouge dans le Tableau III. 13 indiquent des valeurs incohérentes par rapport aux compositions attendues. En effet, pour le copolymère P(SS-co-VAm)<sub>0,40</sub>, le calcul donne une valeur de  $F_A=0,34$  inférieure à celle obtenue en RMN  $^1\text{H}$  ( $F_A=0,40$ ).

**Tableau III. 13 : Résultats de la réaction de Hofmann sur les copolymères P(SS-co-AA).  $F_A$  désigne la fraction molaire en amine dans le copolymère P(SS-co-VAm) avec  $F_A=F_{AA+A} - F_{AA}$ .**

Copolymère	$F_{AA}$ ( $^{13}\text{C}$ )	$\alpha = \frac{[\text{NaOCl}]}{[\text{Amide}]}$ (I)	$\beta = \frac{[\text{NaOH}]}{[\text{Amide}]}$ (I)	Rendement massique (%)	$F_{AA+A}$ $^1\text{H}/^{13}\text{C}$	$F_A$
P(SS-co-VAm) <sub>0,15A</sub>	0,15	2,1	1,3	85	0,13/0,14	0,13
P(SS-co-VAm) <sub>0,15B</sub>	0,15	1,1	1,1	71	0,14/0,12	0,06
P(SS-co-VAm) <sub>0,14</sub>	0,14	2,5	1,2	86	0,14/-	0,14
P(SS-co-VAm) <sub>0,28</sub>	0,28	2,0	1,0	71	0,28/0,25	0,11
P(SS-co-VAm) <sub>0,40</sub>	0,40	2,5	1,0	79	0,40/ <b>0,34</b>	0,40
P(SS-co-VAm) <sub>0,77</sub>	0,75	2,5	1,0	73	<b>0,58/0,51</b>	<b>0,58</b>
PVAm-Hof	1,00	1,0	1,0	84	1,00/1,00	0,76

Ce même problème est aussi observé pour le copolymère P(SS-co-VAm)<sub>0,77</sub> (0,58 en RMN  $^1\text{H}$  et 0,51 en RMN  $^{13}\text{C}$ ) et peut s'expliquer par une diminution de la solubilité du copolymère.

En effet, la concentration élevée en copolymère dans le tube RMN ( $100 \text{ mg.ml}^{-1}$ ) est susceptible d'entraîner la formation de complexes polyélectrolytes menant à l'apparition d'agrégats nuisant à l'acquisition du spectre.

#### c) Influence du rapport molaire des réactifs sur la composition des copolyélectrolytes

Les valeurs de  $F_A < F_{AA}$  pour certains copolymères (Tableau III. 13) indiquent que toutes les fonctions acrylamide n'ont pas nécessairement formé des amines via la réaction de Hofmann. Ceci est la conséquence de l'hydrolyse partielle des fonctions amides en acide carboxylique ou en urée comme décrit par les équipes d'El Achari<sup>80</sup> et de Tanaka.<sup>79</sup>

Les auteurs ont défini les rapports de réactifs :  $\alpha = [\text{NaOCl}]/[\text{Amide}]$  et  $\beta = [\text{NaOH}]/[\text{Amide}]$  dans l'étape I avec  $\alpha = \beta = 1$  comme étant la valeur optimale pour obtenir une conversion maximale des unités acrylamides en amines en limitant la présence de produits secondaires. Cependant, les résultats des synthèses des polyélectrolytes montrent une conversion partielle des fonctions amides lorsque ces valeurs sont utilisées.

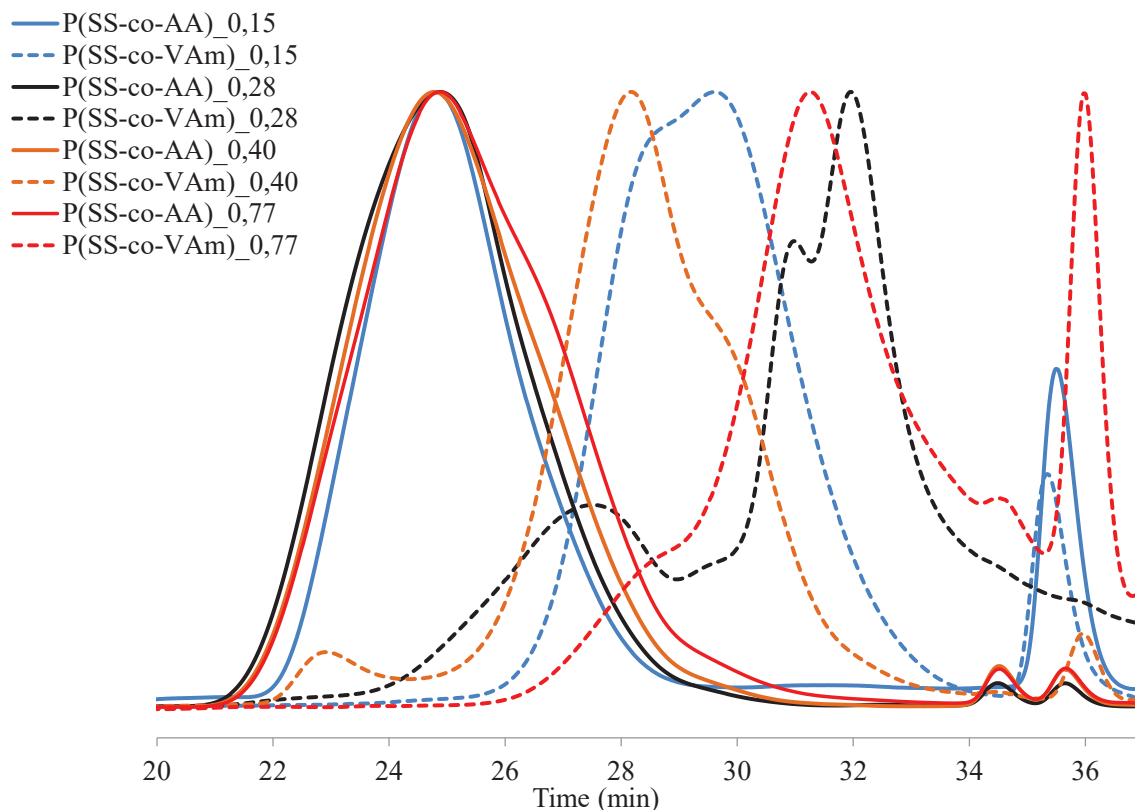
L'objectif de cette thèse n'étant pas de conduire une étude systématique de l'influence de  $\alpha$  et  $\beta$  sur la composition finale en amines, seuls quelques essais ont été réalisés pour optimiser  $\alpha$  afin de consommer toutes les fonctions acrylamides.

Comme indiqué dans le Tableau III. 13, il a été observé que la fraction molaire en amines produites ( $F_A$ ) augmente lorsque  $\alpha > 1$ . Le calcul de  $F_A$ , telle que  $F_A = F_{AA+A} - F_{AA}$ , indique une diminution de la quantité d'AA résiduelles pour le copolymère P(SS-co-VAm)<sub>0,15A</sub> ( $\alpha = 2,1$ ) par rapport à P(SS-co-VAm)<sub>0,15B</sub> ( $\alpha = 1,1$ ). Les polyélectrolytes P(SS-co-VAm)<sub>0,40</sub> et <sub>0,77</sub> ( $\alpha = 2,5$ ) ne contiennent pas non plus de fonctions AA non hydrolysées, confirmant ainsi que l'utilisation de NaOCl en excès permet d'obtenir, dans notre cas, la conversion maximale des unités AA en groupements amines. Cependant, ces conditions de réaction entraînent parfois la formations d'impuretés de type urée et acide carboxylique, notamment dans le cas du copolymère P(SS-co-VAm)<sub>0,28</sub>.

#### III.2.2.3. Analyses CES des copolyélectrolytes

La Figure III. 20 présente l'évolution des chromatogrammes des copolymères après la réaction de Hofmann. Les résultats ont été obtenus en utilisant un détecteur réfractométrique différentiel (dRI). Il est à noter que le produit PVAm-Hof n'a montré aucun signal, ce qui est certainement lié à des conditions d'élution qui sont adaptées à l'analyse du PSS mais pas aux polyamines (II.4.6, page 94), ce qui montre bien que les fonctions acrylamides ont été modifiées.

Les valeurs des masses molaires et des dispersités qui ont pu être calculées sont présentées dans l'Annexe III. 11.



**Figure III. 20 : Chromatogrammes des copolyélectrolytes aminés P(SS-co-VAm) ainsi que de leurs précurseurs P(SS-co-AA) (CES, NaNO<sub>3</sub> 0,1M, pH=7).**

On observe en particulier une évolution des chromatogrammes des polyélectrolytes après la réaction de Hofmann avec une augmentation des temps d'élution par rapport aux précurseurs P(SS-co-AA). Ceci suggère que les copolymères analysés possèdent des fonctions capables d'interagir avec la colonne. La présence de plusieurs pics d'élution indique que la composition des chaînes de copolymères est inhomogène, avec des chaînes plus riches que d'autres en fonctions interagissant avec la colonne (temps d'élution plus élevés). On peut donc conclure que la réaction de Hofmann a permis de modifier la structure chimique de la chaîne polymère en y générant des fonctions -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> susceptibles d'interagir défavorablement avec la colonne ou avec les fonctions sulfonates environnantes. Les conditions d'élution s'en trouvent affectées et ne sont donc plus adaptées à l'analyse de ces nouveaux polyélectrolytes.

#### III.2.2.4. Analyse des propriétés thermiques des polyélectrolytes par ATG

Les thermogrammes des copolyélectrolytes après la réaction de Hofmann sont présentés sur la Figure III. 21. De la même manière que pour les copolymères P(SS-co-AA), la stabilité thermique des copolyélectrolytes diminue à mesure que la fraction molaire en unités amine augmente. Cela est causé par une plus faible température de dégradation de la polyamine (PVAm-Hof) par rapport au PSS comme l'illustre les thermogrammes des deux homopolymères.



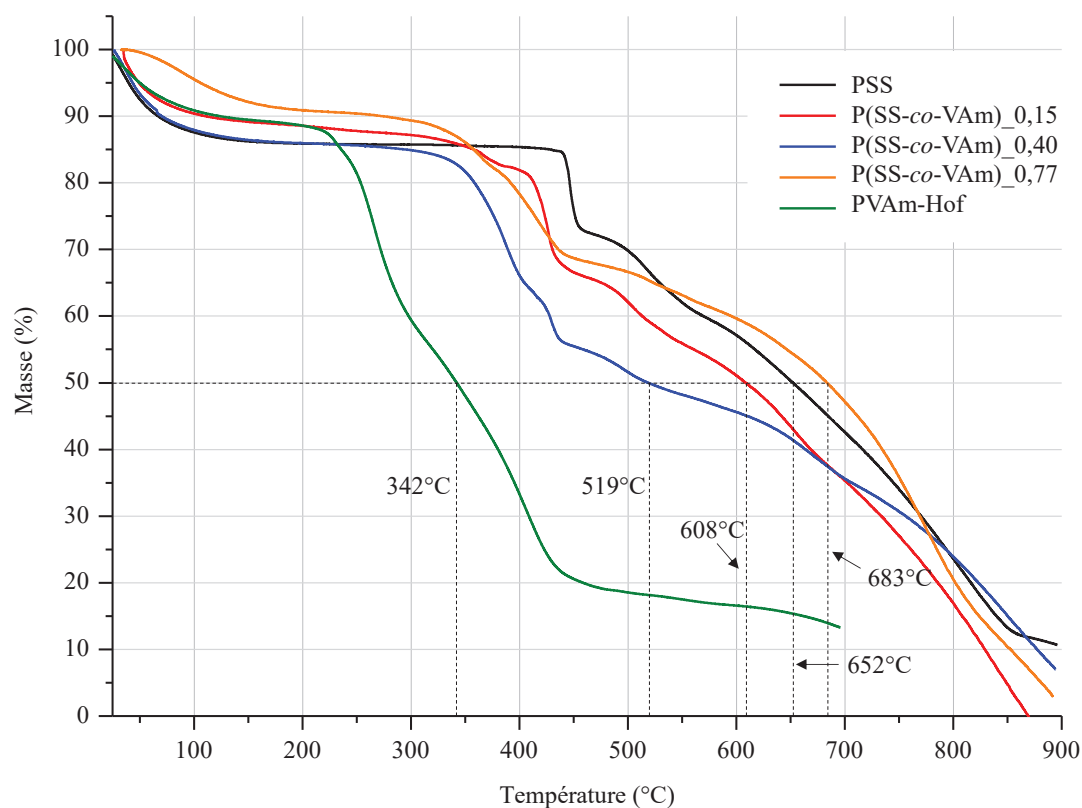


Figure III. 21 : Thermogrammes des copolymères P(SS-co-VAm). Analyses réalisées sous He, de 25 à 900°C avec une rampe de 10°C.min<sup>-1</sup>.

La variation de composition des copolymères est donc aussi détectable par ATG.

### III.2.3. Conclusion sur la synthèse de polyélectrolytes par la réaction de Hofmann

La réaction de Hofmann offre des rendements compris entre 71% et 86% après purification (dialyse ou précipitation). Le Tableau III. 13 montre que les compositions en unités amide/amine calculées par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C sont en accord avec les valeurs initialement présentes dans le copolymère P(SS-co-AA). Seuls les copolymères P(SS-co-VAm)<sub>0,40</sub> et P(SS-co-VAm)<sub>0,77</sub> font exception avec des valeurs inférieures à celles attendues : 0,34 et 0,58 respectivement (RMN <sup>1</sup>H). La formation de complexes polyélectrolytes dans l'eau en fonction du pH doit être prise en compte pour l'analyse des copolymères et leur solubilité est étudiée dans la suite de la discussion (III.3.3, page 153).

Nous avons fait varier la composition des polyélectrolytes réactifs obtenus par la réaction de Hofmann et déterminé les paramètres optimaux pour obtenir une hydrolyse complète des unités AA. Cependant, le caractère complexe de cette réaction entraîne parfois la formation d'unités acide carboxylique ou urée à cause de réactions secondaires difficilement évitables.

Nous nous sommes donc intéressés à la mise en œuvre d'un autre type de polyélectrolytes réactifs plus polyvalents et dont la synthèse serait plus fiable.

### III.3. Synthèse des copolymères poly(styrène sulfonate)-*co*-poly(benzylamine) (P(SS-*co*-BA))

Nous avons montré dans la partie précédente que la réaction de Hofmann donne lieu à des réactions secondaires et mène parfois à une conversion en amide incomplète. Afin d'éviter ces inconvénients, nous avons choisi d'utiliser une seconde approche pour synthétiser le copolyélectrolyte réactif. Cette méthode vise à utiliser la fonction réactive du poly(chlorométhyl styrène) comme plateforme de modification permettant l'obtention d'un grand nombre de copolymères aminés de type poly(styrène sulfonate)-*co*-poly(benzylamine) (P(SS-*co*-BA)). Pour cela, une première étape de copolymérisation radicalaire permettra l'obtention d'un poly(styrène sulfonate)-*co*-poly(chlorométhyle styrène). Ce P(SS-*co*-CMS) subira ensuite une étape de fonctionnalisation via une réaction de substitution nucléophile (N-alkylation) en présence de diamines telles que le 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane (DADO) et le *para*-phénylène diamine (PDA).

#### III.3.1. Synthèse du précurseur réactif P(SS-*co*-CMS)

Le CMS n'étant pas soluble dans l'eau, il est nécessaire d'utiliser un mélange de solvant de type H<sub>2</sub>O/DMF ou un solvant dans lequel le SS et le CMS sont tous les deux solubles, comme le DMSO. Cependant, le CMS possède une fonction -CH<sub>2</sub>-Cl très réactive et donc fortement sensible à la présence d'humidité dans le milieu réactionnel. La fonction CMS peut donc s'hydrolyser en une fonctions -CH<sub>2</sub>-OH, notamment lorsque le milieu est chauffé à 70-80°C.<sup>33</sup>

Pour cette raison, une étape de séchage du milieu réactionnel au MgSO<sub>4</sub> est réalisée avant la synthèse dans le DMSO. Cependant, malgré ces précautions, la RMN <sup>1</sup>H des copolymères montre une hydrolyse partielle des fonctions CMS. La partie suivante détaille l'influence du temps de copolymérisation sur l'hydrolyse des fonctions -CH<sub>2</sub>-Cl.

##### III.3.1.1. Influence du temps de réaction sur l'hydrolyse des fonctions CMS pendant la réaction de copolymérisation

La copolymérisation radicalaire du SS et du CMS est présentée sur la Figure III. 22.

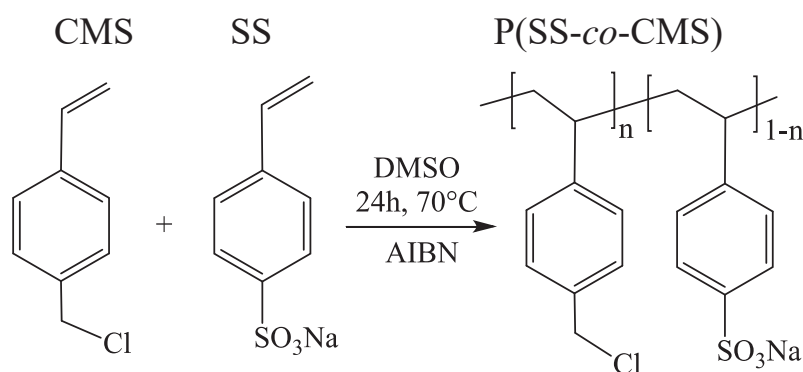
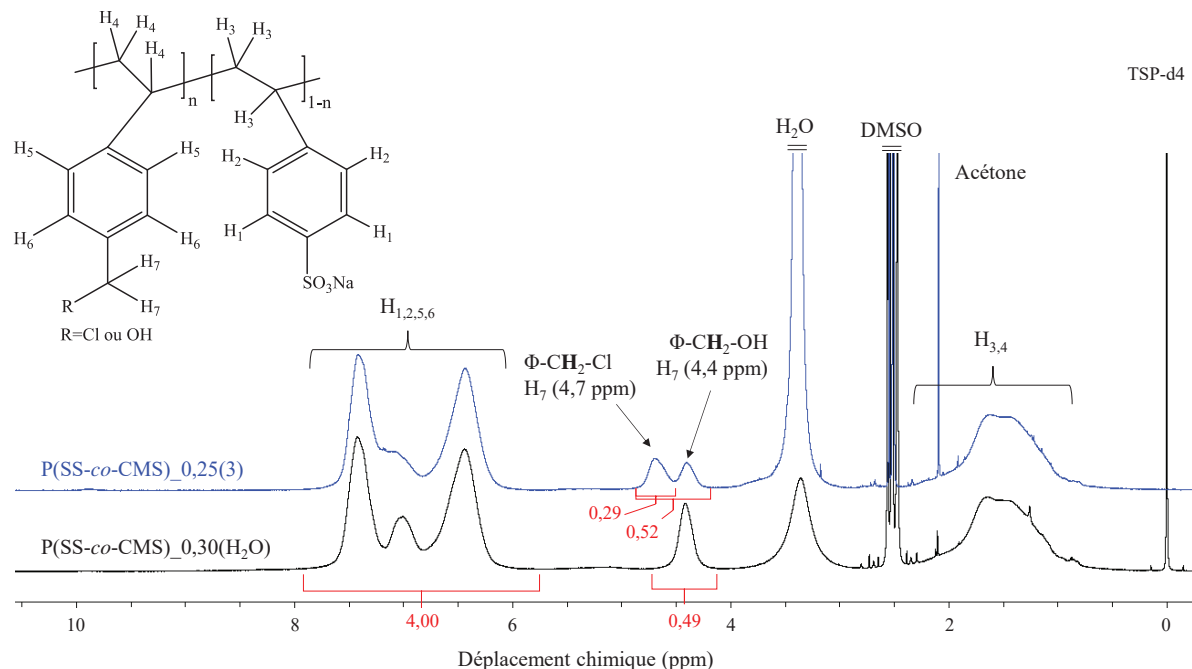


Figure III. 22 : Réaction de copolymérisation radicalaire du SS avec le CMS.

a) Calculs des compositions des copolymères par RMN  $^1\text{H}$

La Figure III. 23 présente deux spectres du copolymère P(SS-*co*-CMS) avec les attributions des signaux des atomes d'hydrogène ainsi que les intégrales utilisées pour le calcul de la composition des copolymères :



**Figure III. 23 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du P(SS-*co*-CMS) totalement hydrolysé (30% molaire PCMS,  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ ) ou partiellement hydrolysé (25 % molaire PCMS, DMSO) (DMSO- $\text{d}_6$ ).**

Le Tableau III. 14 donne l'attribution des atomes d'hydrogène du copolymère P(SS-*co*-CMS) visibles en RMN  $^1\text{H}$  dans le DMSO- $\text{d}_6$ . Les H labiles des fonctions -OH ne sont pas distinguables des autres signaux.

**Tableau III. 14 : Attribution des H des copolymères P(SS-*co*-CMS) et leurs déplacements chimiques (solvant : DMSO- $\text{d}_6$ ).**

Attribution	Déplacement chimique (ppm)	Nombre de H
H <sub>1</sub>	7,2 – 7,8	2
H <sub>2,5</sub>	6,2 – 6,8	4
H <sub>3,4</sub>	0,7 – 2,4	6
H <sub>6</sub>	7,2 – 6,8	2
H <sub>7</sub> (-OH)	4,4	2
H <sub>7</sub> (-Cl)	4,7	2

Les fonctions -CH<sub>2</sub>-Cl et -CH<sub>2</sub>-OH sont identifiables par leurs valeurs de déplacement chimiques distinctes, à 4,7 et 4,4 ppm respectivement. La Figure III. 23 montre qu'un seul signal correspondant

aux H<sub>7</sub> est visible à 4,4 ppm lorsque la copolymérisation a lieu dans un mélange H<sub>2</sub>O/DMF (P(SS-co-CMS)<sub>0,25</sub>(H<sub>2</sub>O)). Il s'agit des hydrogènes des unités hydroxyméthyl styrène (HMS) (CH<sub>2</sub>-OH) issues de l'hydrolyse des fonctions CMS dans l'eau. Lorsque le DMSO est utilisé comme solvant, on observe la présence d'un nouveau signal à 4,7 ppm attribué aux H<sub>7</sub> du CMS (CH<sub>2</sub>-Cl). Le CMS s'hydrolyse donc totalement en présence d'eau durant la polymérisation alors qu'il semble plus stable dans le DMSO. Le DMSO a donc été choisi comme solvant de la polymérisation car il solubilise efficacement les monomères ainsi que l'AIBN.

A partir des attributions données dans le Tableau III. 14, on peut écrire les égalités suivantes pour calculer les fractions molaires en unités CMS :

$$A_{H1} = K \cdot 2 \cdot n_{SS} \leftrightarrow n_{SS} = \frac{A_{H1}}{2 \cdot K}$$

$$A_{H2} = K \cdot 2 \cdot n_{SS} \leftrightarrow n_{SS} = \frac{A_{H2}}{2 \cdot K}$$

$$A_{H3} = K \cdot 3 \cdot n_{SS} \leftrightarrow n_{SS} = \frac{A_{H3}}{3 \cdot K}$$

$$A_{H4} = K \cdot 3 \cdot n_{CMS} \leftrightarrow n_{CMS} = \frac{A_{H4}}{3 \cdot K}$$

$$A_{H5} = K \cdot 2 \cdot n_{CMS} \leftrightarrow n_{CMS} = \frac{A_{H5}}{2 \cdot K}$$

$$A_{H6} = K \cdot 2 \cdot n_{CMS} \leftrightarrow n_{CMS} = \frac{A_{H6}}{2 \cdot K}$$

$$A_{H7} = K \cdot 2 \cdot n_{CMS} \leftrightarrow n_{CMS} = \frac{A_{H7}}{2 \cdot K}$$

La fraction molaire en unités CMS s'écrit de la manière suivante :

$$F_{CMS} = \frac{n_{CMS}}{(n_{SS} + n_{CMS})}$$

Ici les signaux d'intérêt pour la quantification de  $n_{CMS}$  sont les protons H<sub>7</sub> présents dans la fonction CMS -CH<sub>2</sub>Cl (4,7 ppm) réactive ou HMS -CH<sub>2</sub>OH (4,4 ppm) hydrolysée. La fraction molaire totale en fonctions CMS (F<sub>Cl</sub>) + HMS (F<sub>OH</sub>), notée F<sub>CMS</sub>, est calculée selon l'équation suivante :

$$F_{CMS} = \frac{(A_{H7}[4,7 \text{ ppm}] + A_{H7}[4,4 \text{ ppm}])/2}{(A_{H1,2,5,6})/4} = F_{Cl} + F_{OH}$$

Avec

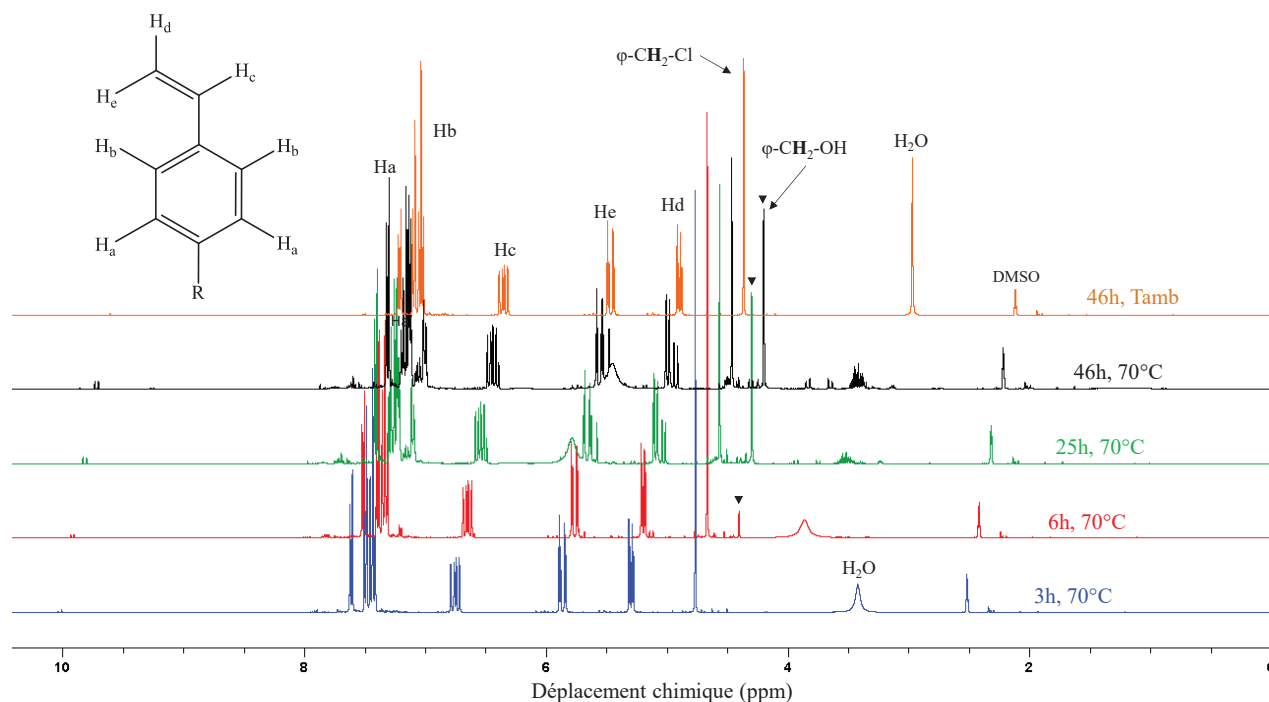
- $K$  la constante de proportionnalité
- $F_{CMS}$  le pourcentage molaire en monomère CMS
- $n_{SS}$  et  $n_{CMS}$  respectivement les nombres de moles de monomères SS et CMS
- $A_{H1}, A_{H2}, A_{H3}, A_{H4}, A_{H5}, A_{H6}$  et  $A_{H7}$  respectivement les intégrales des signaux attribués aux hydrogènes H<sub>1</sub> à H<sub>7</sub>

Ici l'utilisation de la somme des termes  $A_{H1} + A_{H2} + A_{H5} + A_{H6}$  est nécessaire car les signaux aromatiques se chevauchent dans la zone entre 6 et 8 ppm. Il est important de préciser que les compositions données dans la suite de cette partie (Tableau III. 17, page 142) correspondent à des mesures réalisées sur les P(SS-*co*-CMS) immédiatement après la purification.

b) Influence du temps de polymérisation sur l'hydrolyse des fonctions CMS

L'utilisation du DMSO en lieu et place d'un mélange H<sub>2</sub>O/DMF permet d'obtenir une fraction molaire faible en fonctions CMS non hydrolysées. En effet, même en séchant le milieu réactionnel avant la copolymérisation, il subsiste de l'humidité qui provient notamment du PSS qui est hygroscopique.<sup>33</sup>

Afin de vérifier si la diminution du temps de réaction permet de limiter l'hydrolyse des fonctions CMS, nous avons effectué une étude cinétique sur le milieu réactionnel sans AIBN en RMN <sup>1</sup>H. Les résultats obtenus, détaillés sur la Figure III. 24, montrent l'évolution des pics des unités CMS hydrolysées à 4,4 ppm et non hydrolysées à 4,7 ppm dans un mélange de monomères dans le DMSO-*d*<sub>6</sub> dans des tubes de RMN de 5 mm.



**Figure III. 24 : Evolution de l'hydrolyse du CMS dans le milieu réactionnel, avec et sans chauffage à 70°C en absence d'amorceur AIBN (solvant : DMSO-*d*<sub>6</sub>). Chaque spectre est décalé du précédent de 0,1 ppm pour faciliter la lecture.**

Après 3h de réaction à 70°C, l'hydrolyse est négligeable et se caractérise par l'absence de signal à 4.4 ppm. L'intensité du signal des HMS, qui apparaît à partir de 6h de réaction, augmente ensuite avec le temps de réaction. Au contraire, l'intensité du pic des fonctions CMS diminue au cours du temps. La température joue un rôle prépondérant dans ce processus car aucune hydrolyse n'est observée sur la Figure III. 24 après 46h de réaction à température ambiante.

Le temps de copolymérisation a donc été réduit à 3h dans le but de minimiser l'hydrolyse des unités CMS pour les synthèses de P(SS-co-CMS) ultérieures. Néanmoins, nous avons maintenu une température de polymérisation de 70°C afin d'assurer la décomposition de l'amorceur (AIBN).

Afin de transposer cette étude à la copolymérisation radicalaire, les copolymères P(SS-co-CMS)<sub>0,50(24)</sub>, (6) et (3) ont été synthétisés avec des temps de réaction respectifs de 24, 6 et 3h. Les spectres RMN <sup>1</sup>H des copolymères montrent une nette diminution de l'hydrolyse des CMS lorsque le temps de réaction est réduit à 6h puis à 3h (Annexe III. 12). La diminution du temps de réaction a cependant pour inconvénient de limiter la conversion en monomère qui a été calculée à 64% pour le copolymère P(SS-co-CMS)<sub>0,25(3)</sub> après trois heures de réaction.

### III.3.1.2. Influence de la variation de la fraction molaire initiale en CMS sur la composition du copolymère P(SS-co-CMS)

#### a) Analyse qualitative des copolymères P(SS-co-CMS)

La Figure III. 25 montre les spectres FT-IR des produits de la copolymérisation entre le SS et le CMS, pour des fractions molaires initiales en monomères CMS ( $f_{CMS}$ ) comprises entre 0 (PSS) et 1 (PCMS) et des temps de réaction de 2 ou 3 heures.

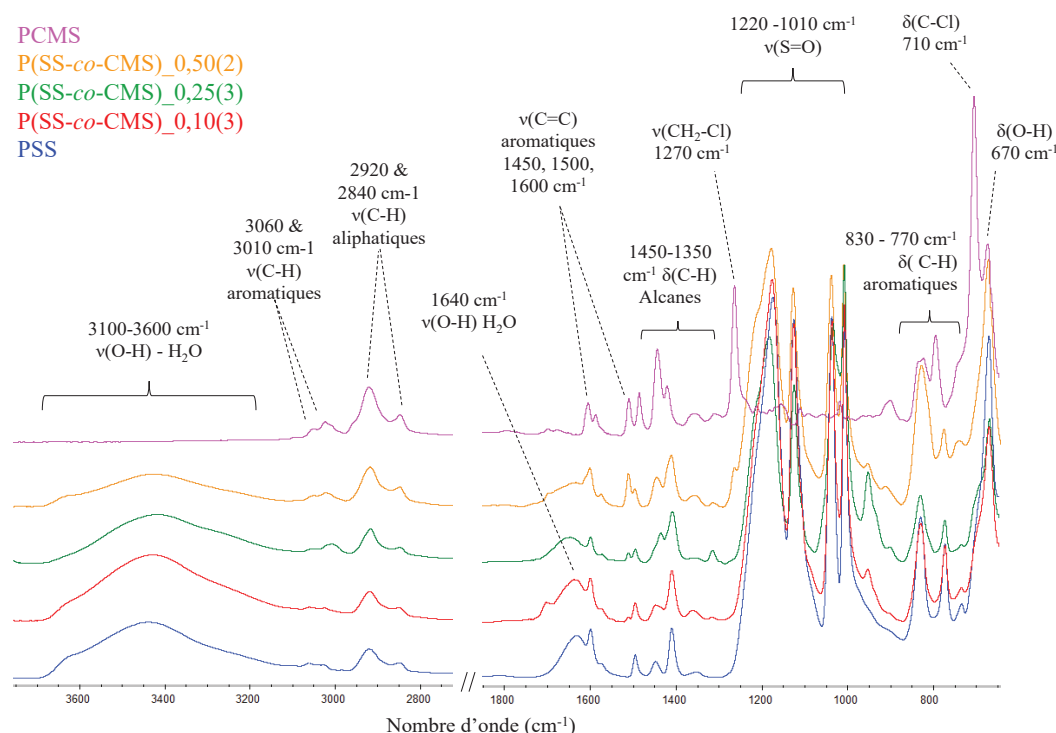


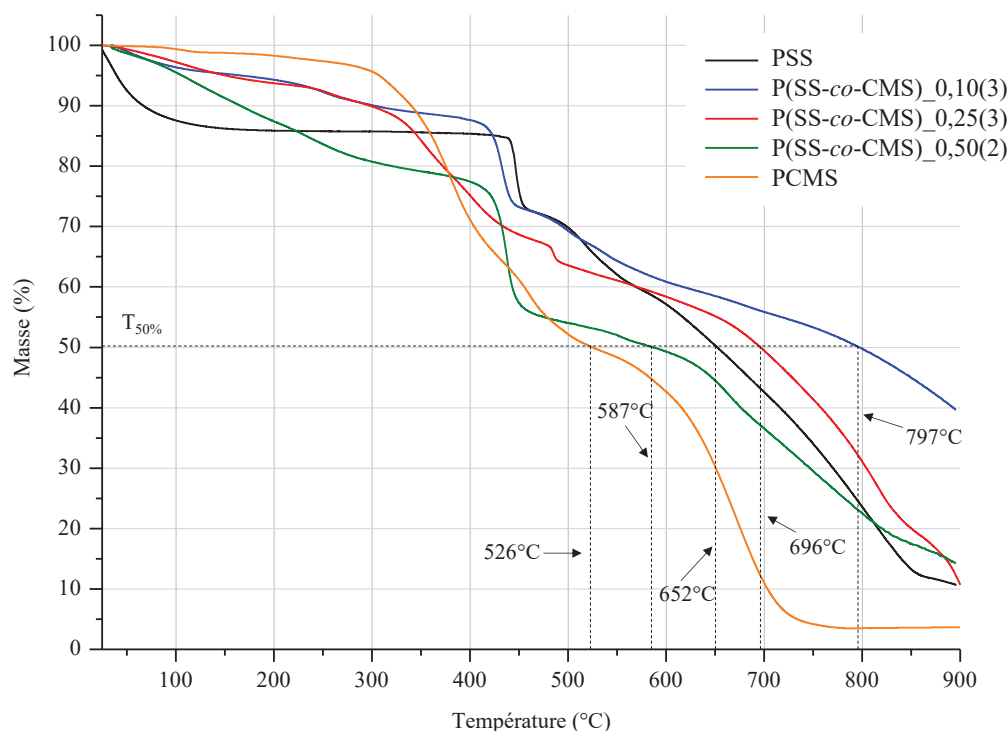
Figure III. 25 : Spectres FT-IR des copolymères P(SS-co-CMS).

On observe de nouvelles bandes d'absorption de groupements aromatiques  $\nu(C=C)$  à 1450 et 1520  $cm^{-1}$  lorsque la fraction molaire en unités CMS ( $F_{CMS}$ ) augmente dans le copolymère. Cela indique que même si la fraction molaire en fonctions aromatiques dans le copolymère ne varie pas, les noyaux aromatiques introduits possèdent une nature chimique différente. Les bandes d'absorption situées entre

1450 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la liaison C-H des groupements aliphatiques et l'augmentation de leur intensité traduit la présence d'un nombre plus élevé de liaisons C-H issues des groupements chlorométhyles. Une bande d'absorption est visible à 1270  $\text{cm}^{-1}$  pour les copolymères contenant une fraction élevée en CMS (P(SS-co-CMS)<sub>50(3)</sub> et PCMS) et correspond à la présence des liaisons CH<sub>2</sub>-Cl des unités CMS. On observe aussi l'apparition d'un signal à 710  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribué aux vibrations d'élongation  $\delta(\text{CH}_2\text{-Cl})$  du PCMS.<sup>33</sup>

La bande d'absorption n'est pas observée dans le cas des copolymères P(SS-co-CMS) car l'étape de séchage nécessaire à l'analyse mène à l'hydrolyse partielle ou totale des fonctions CH<sub>2</sub>-Cl en CH<sub>2</sub>-OH visibles à 950 et 670  $\text{cm}^{-1}$  (respectivement  $\nu(\text{C-C-O})$  et  $\delta(\text{O-H})$  hors du plan).<sup>209</sup> Les autres bandes d'absorption et leurs attributions ont été discutées précédemment et répertoriées dans l'Annexe III. 2.

Les analyses thermiques des copolymères P(SS-co-CMS) par ATG sont données sur la Figure III. 26. On observe que la stabilité thermique des échantillons, représentée par la valeur T<sub>50%</sub>, diminue lorsque la fraction en CMS augmente.



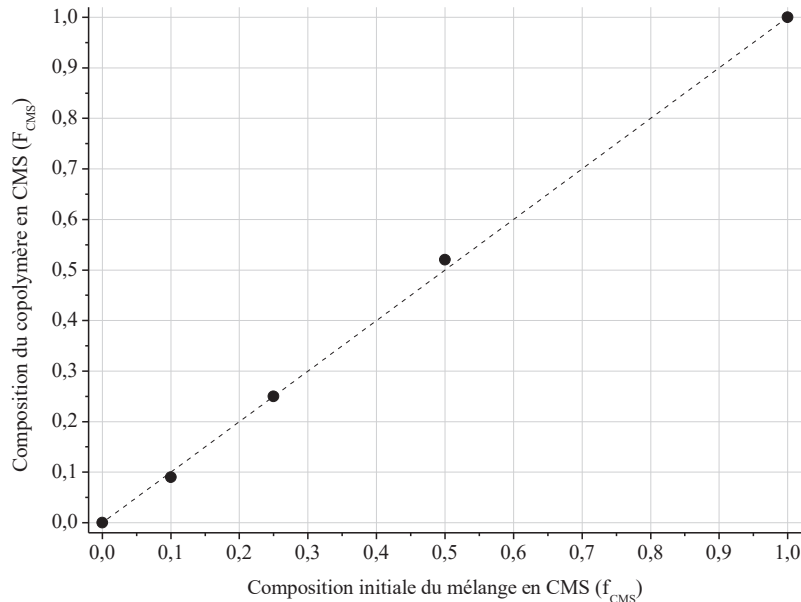
**Figure III. 26 : ATG des copolymères P(SS-co-CMS) dont la composition molaire en CMS varie de 0% (PSS) à 100% (PCMS).**

Cependant, cette tendance varie pour les fractions molaires en unités CMS faibles, pour lesquelles on obtient :  $T_{50\%}(\text{PSS}) < T_{50\%}(\text{P}(\text{SS-co-CMS})_{0,25(3)}) < T_{50\%}(\text{P}(\text{SS-co-CMS})_{0,10(3)})$ .

a) Caractérisations et calcul des compositions molaire en CMS par RMN

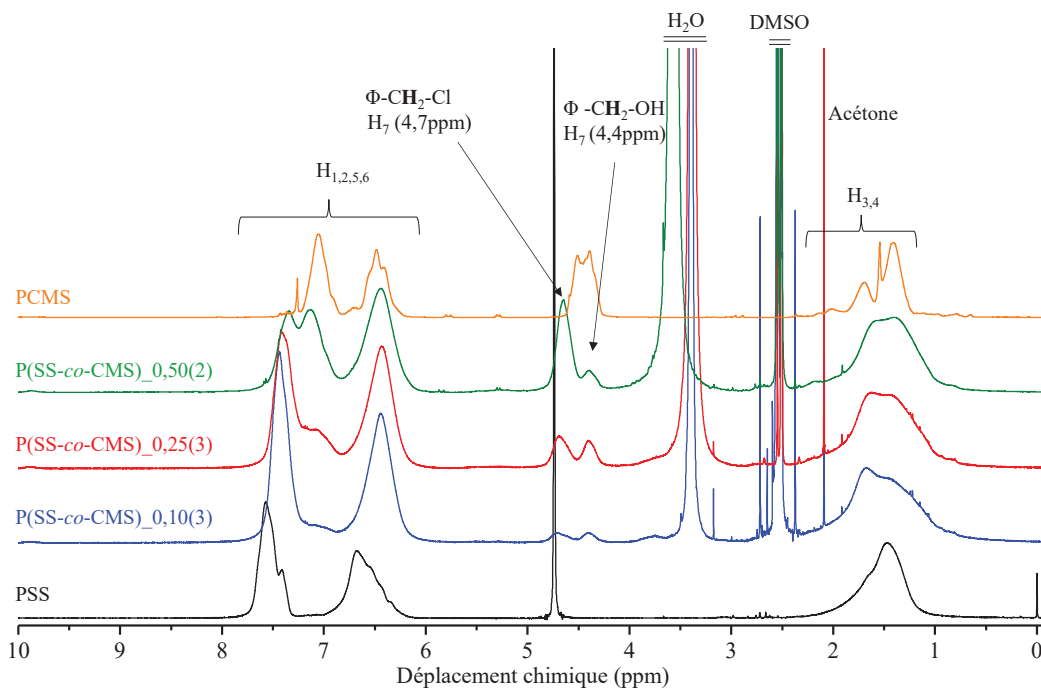
La spectroscopie RMN <sup>1</sup>H permet de calculer la fraction molaire des copolymères P(SS-co-CMS) en unités SS et CMS selon la méthode détaillée dans la partie III.3.1.1.a) (page 134). La Figure III. 27 présente le diagramme de composition des copolymères (F<sub>CMS</sub>) en fonction de la composition du

mélange de monomère initial ( $f_{\text{CMS}}$ ). On observe qu'il n'y a pas de dérive de composition car les valeurs suivent la droite  $F_{\text{CMS}} = f_{\text{CMS}}$  en pointillés, indiquant que la composition du mélange est égale à la celle du copolymère final. Il n'y a donc pas de modification de la composition des chaînes polymères au cours de la copolymérisation.



**Figure III. 27 : Diagramme de composition du copolymère P(SS-co-CMS) ( $F_{\text{CMS}}$ ) déterminé par RMN  $^1\text{H}$  en fonction de la composition initiale de mélange de monomères ( $f_{\text{CMS}}$ ).**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des P(SS-co-CMS) de compositions variables sont détaillés sur la Figure III. 28.



**Figure III. 28 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  des copolymères P(SS-co-CMS) dont la composition en CMS augmente de bas en haut. Spectres obtenus dans le  $\text{D}_2\text{O}$  (PSS), le  $\text{DMSO-d}_6$  (P(SS-co-CMS)<sub>0,10(3)</sub>, <sub>0,25(3)</sub> et <sub>0,50(2)</sub>) et dans le  $\text{CDCl}_3$  (PCMS).**



L'homopolymère PCMS, (synthétisé avec un autre protocole) n'étant pas soluble dans le DMSO-d<sub>6</sub>, le CDCl<sub>3</sub> a été choisi pour l'analyse. L'attribution des signaux est donnée dans le Tableau III. 14 (page 134). Pour les copolymères, on observe que l'intensité des signaux à 4,4 et 4,7 ppm, attribués aux hydrogènes des fonctions HMS et CMS (H<sub>7</sub>) respectivement, augmente avec f<sub>CMS</sub>. Le PCMS présente aussi un massif entre 4,3 et 4,6 ppm correspondant aux H<sub>7</sub> (CH<sub>2</sub>-Cl).<sup>214</sup> De plus, l'incorporation croissante des fonctions CMS dans les copolymères peut être suivie grâce à l'augmentation de l'intensité du signal situé à 7,1 ppm et correspond aux H<sub>6</sub> situés au voisinage de la fonction chlorométhyle.

Le Tableau III. 15 détaille les valeurs d'intégrales pour les spectres RMN <sup>1</sup>H des copolymères P(SS-co-CMS). Comme indiqué précédemment, les valeurs présentées correspondent à des mesures réalisées sur les P(SS-co-CMS) immédiatement après la synthèse. Des étapes de purification supplémentaires parfois longues (précipitations, séchages sous vide) ont été nécessaires pour obtenir les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C d'une qualité acceptable, entraînant généralement l'hydrolyse partielle des unités CMS. Les intégrales affichées sur les spectres RMN ne correspondent donc pas toujours aux calculs des compositions présentées ci-dessous.

**Tableau III. 15 : Valeurs des compositions molaires en unités CMS et valeurs des intégrales des spectres RMN <sup>1</sup>H pour les copolymères P(SS-co-CMS) (solvant : DMSO-d<sub>6</sub>).**

Copolymère	H <sub>1,2,3,5,6</sub>	H <sub>7</sub> (CH <sub>2</sub> -Cl)	H <sub>7</sub> (-CH <sub>2</sub> -OH)	H <sub>3,4</sub>	F <sub>CMS</sub>	
					F <sub>Cl</sub>	F <sub>OH</sub>
P(SS-co-CMS)_0,30(H <sub>2</sub> O)	4,00	0,00	0,49	2,81	0,00	0,25
P(SS-co-CMS)_0,50(24)	4,00	0,36	0,62	-	0,18	0,31
P(SS-co-CMS)_0,50(6)	7,61	1,24	0,63	-	0,33	0,17
P(SS-co-CMS)_0,50(3)	5,16	1,12	0,25	-	0,43	0,10
P(SS-co-CMS)_0,10(3)	4,00	0,10	0,08	2,84	0,05	0,04
P(SS-co-CMS)_0,25(3)	4,00	0,36	0,11	2,93	0,18	0,06
P(SS-co-CMS)_0,50(2)	4,00	0,89	0,09	2,90	0,45	0,05

L'étude des spectres RMN <sup>13</sup>C des copolymères P(SS-co-CMS) (Figure III. 29) indique la présence de deux nouveaux pics situés à 47 et 64 ppm dont l'intensité augmente avec le pourcentage molaire en unités CMS. La littérature<sup>215,216</sup> attribue le pic le plus déblindé à 64 ppm à la fonction hydrolysée hydroxyméthyle (C<sub>11</sub> (CH<sub>2</sub>-OH)) et le pic à 47 ppm au groupement chlorométhyle (C<sub>11</sub> (CH<sub>2</sub>-Cl)). Les pics situés aux déplacements chimiques supérieurs à 120 ppm correspondent aux carbones aromatiques des unités SS et CMS.

On observe pour les copolymères P(SS-co-CMS)\_0,25(3) et P(SS-co-CMS)\_0,50(2) l'apparition de quatre pics à 129, 130 et 136 et 141 ppm qui correspondent aux carbones aromatiques des fonctions CMS. On remarque aussi que les pics des C<sub>1</sub> et C<sub>4</sub>, distincts pour le PSS ont fusionné à 146 ppm pour les copolymères P(SS-co-CMS), ce qui est certainement lié à l'utilisation du DMSO. Curieusement, le spectre du PCMS montre deux signaux attribuables à C<sub>10</sub> (CH<sub>2</sub>-Cl) dans la zone entre 134 et 140 ppm

qui ne sont pas observés dans la littérature.<sup>215</sup> Il se peut que ceux-ci proviennent de la présence d'un mélange de fonctions CMS substituées en position ortho, méta et para. Comme expliqué dans la partie III.3.1.2.c) (page 143), la présence résiduelle du solvant de précipitation peut être notée dans certains cas avec des déplacements chimiques à 30 et 207 ppm puis à 15, 22, 61 et 172 ppm correspondants respectivement à l'acétone et à l'acétate d'éthyle.

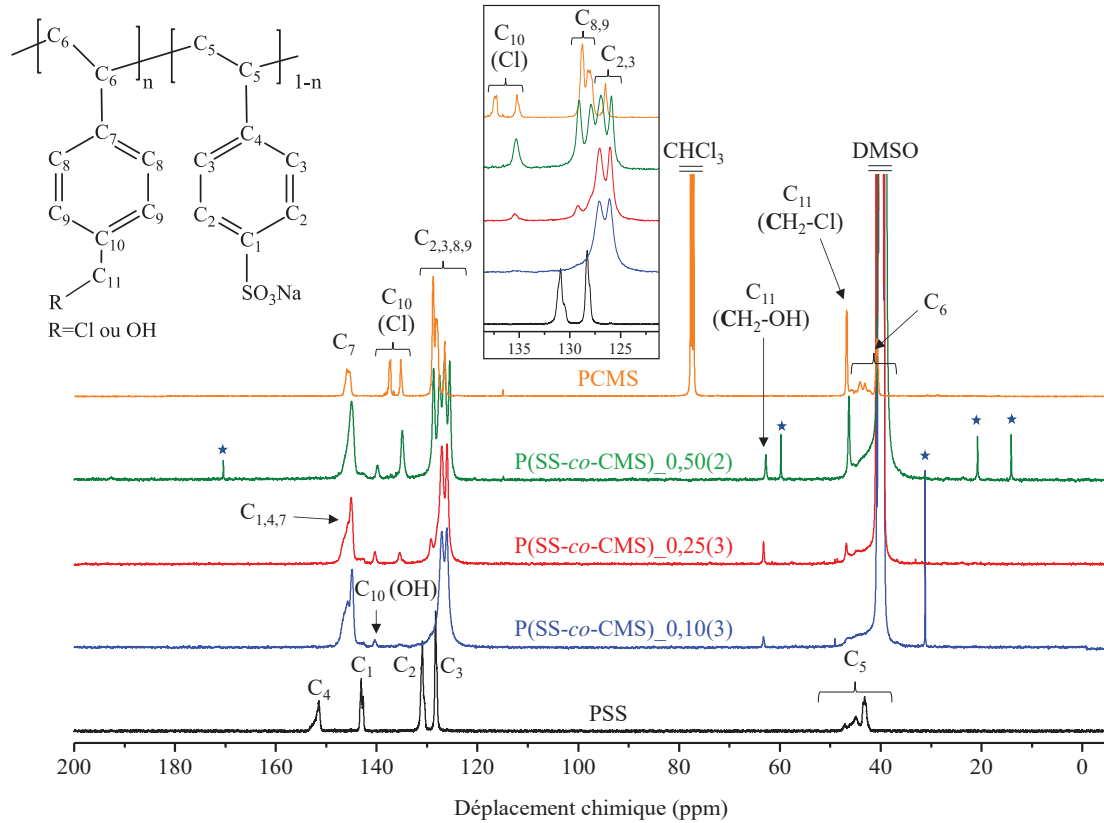


Figure III. 29 : Spectres RMN <sup>13</sup>C des copolymères P(SS-co-CMS). Spectres obtenus dans le D<sub>2</sub>O (PSS), le DMSO-d<sub>6</sub> (P(SS-co-CMS)\_0,10(3), 0,25(3) et 0,50(2)) et dans le CDCl<sub>3</sub> (PCMS).

Le Tableau III. 17 détaille les valeurs des intégrales des RMN <sup>13</sup>C et les fractions molaires en unités CMS totales (F<sub>OH</sub> + F<sub>Cl</sub>) et en SS sont calculées à partir des égalités suivantes :

$$A_{C_{10}(OH)} + A_{C_{10}(Cl)} = K \cdot n_{CMS} \quad \text{et} \quad A_{C_{1,4,7}} = K \cdot n_{CMS} + 2 \cdot K \cdot n_{SS}$$

$$F_{CMS \text{ totale}} = \frac{[A_{C_{10}(OH)} + A_{C_{10}(Cl)}]}{A_{C_{2,3,9,8}}/4} \quad \text{et} \quad F_{SS} = \frac{A_{C_{1,4,7}} - (A_{C_{10}(OH)} + A_{C_{10}(Cl)})}{2 \cdot (A_{C_{2,3,9,8}}/4)}$$

Tableau III. 16 : valeurs des intégrales des spectres RMN <sup>13</sup>C des copolymères P(SS-co-CMS).

Copolymère	C <sub>2,3,9,8</sub>	C <sub>1,4,7</sub>	C <sub>10</sub> (Cl)	C <sub>10</sub> (OH)	C <sub>11</sub> (CH <sub>2</sub> -OH)	C <sub>6</sub> + C <sub>11</sub> (CH <sub>2</sub> -Cl)	F <sub>CMS totale</sub> (F <sub>Cl</sub> + F <sub>OH</sub> )	F <sub>SS</sub>
PCMS	4,00	0,95	0,97	0	0	2,9	<b>0,97</b>	0
P(SS-co-CMS)_0,10(3)	4,00	1,89	0,04	0,05	0,06	-	<b>0,10</b>	0,89
P(SS-co-CMS)_0,25(3)	4,00	1,71	0,14	0,106	0,12	-	<b>0,25</b>	0,73
P(SS-co-CMS)_0,50(2)	4,00	1,48	0,41	0,10	0,10	-	<b>0,51</b>	0,49

On retrouve les valeurs de composition molaire attendues et obtenues en RMN  $^1\text{H}$ , ce qui confirme la bonne attribution des différents carbones, notamment des  $\text{C}_{10}$  (Cl et OH) et des  $\text{C}_{11}$  ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ).

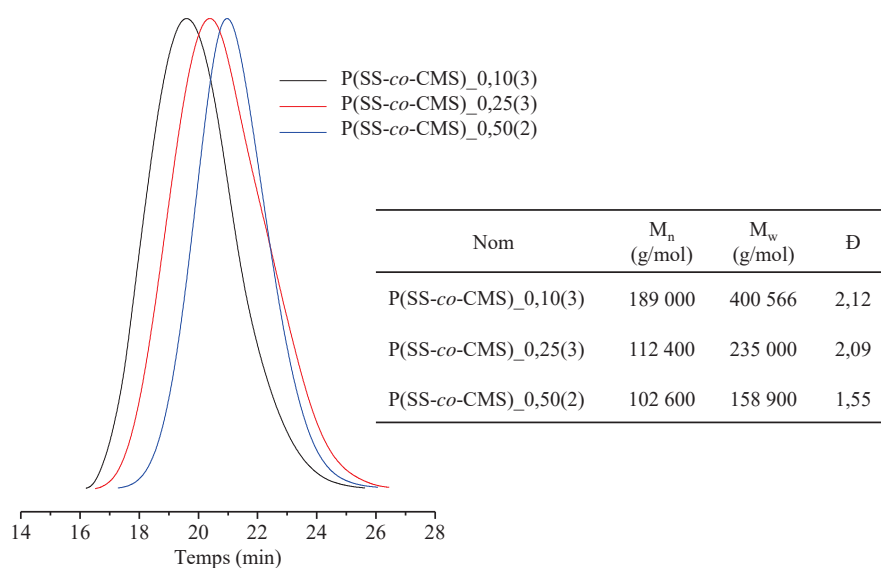
Le Tableau III. 17 répertorie les compositions molaires des P(SS-co-CMS) synthétisés ainsi que les paramètres utilisés pour la réaction de copolymérisation.

**Tableau III. 17 : Evolution de la composition molaire des copolymères en fonction du solvant utilisé et du temps de réaction.  $f_{\text{CMS}}$  désigne la composition molaire du mélange en monomère CMS.  $F_{\text{Cl}}$  et  $F_{\text{OH}}$  désignent respectivement les compositions molaires du copolymère en unités CMS et HMS**

Copolymère	t réaction (h)	Solvant	$f_{\text{CMS}}$	$F_{\text{CMS}} (^1\text{H})$		$F_{\text{CMS}} (^{13}\text{C})$	Rendement massique (%)
				$F_{\text{Cl}}$	$F_{\text{OH}}$		
P(SS-co-CMS)_0,30( $\text{H}_2\text{O}$ )	24	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$	0,30	<b>0</b>	<b>0,26</b>	-	55
P(SS-co-CMS)_0,50(24)	24	DMSO	0,50	0,18	0,31	-	50
P(SS-co-CMS)_0,50(6)	6	DMSO	0,50	0,33	0,17	-	49
P(SS-co-CMS)_0,50(3)	3	DMSO	0,50	0,43	0,10	-	41
P(SS-co-CMS)_ <b>0,10</b> (3)	3	DMSO	<b>0,10</b>	0,05	0,04	<b>0,10</b>	49
P(SS-co-CMS)_ <b>0,25</b> (3)	3	DMSO	<b>0,25</b>	<b>0,18</b>	<b>0,06</b>	<b>0,25</b>	47
P(SS-co-CMS)_ <b>0,50</b> (2)	2	DMSO	<b>0,50</b>	0,45	0,05	<b>0,51</b>	30

b) Analyses CES des copolymères

Les analyses CES (Figure III. 30) des copolymères P(SS-co-CMS) indiquent des temps d'élution plus longs, et donc des masses molaires plus faibles à mesure que  $F_{\text{CMS}}$  augmente. Les profils des chromatogrammes ont mis en évidence des distributions monomodales, confirmant qu'il s'agit bien de copolymères et que les conditions d'élution utilisées sont adaptées.



**Figure III. 30 : CES des copolymères P(SS-co-CMS) (DMSO,  $\text{NaNO}_3$  1 g/L, colonnes PSS GRAM, calibration conventionnelle en équivalents PMMA).**

#### c) Précautions de synthèse

Nous avons vu que le P(SS-*co*-CMS) a tendance à s'hydrolyser en présence d'eau, ce qui nécessite de prendre des précautions durant les étapes de synthèse, en particulier en limitant la présence d'humidité dans le milieu réactionnel. La purification des copolymères a été effectuée dans un mélange acétone/méthanol (75/25, v/v). En effet, l'acétone est un bon non-solvant du copolymère et permet de solubiliser le CMS alors que le méthanol permet de solubiliser le SS non copolymérisé. Cependant, le P(SS-*co*-CMS) étant soluble dans le méthanol, seule une faible fraction volumique est ajoutée à l'acétone. Il a été observé que le produit P(SS-*co*-CMS)<sub>0,50(2)</sub> possédant la fraction molaire de CMS la plus élevée ne précipite pas dans ces conditions. Un mélange acétate d'éthyle/méthanol (80/20, v/v) a donc été utilisé pour cette composition et permet une précipitation efficace du copolymère.

Une fois filtrés, les P(SS-*co*-CMS) ont tendance à former une colle qui devient solide et insoluble s'ils sont laissés à l'air libre. Ce phénomène est aussi observé lors du séchage du copolymère dans une étuve et il est d'autant plus prononcé que  $F_{\text{CMS}}$  est élevé. Notre hypothèse est que, les fonctions SS interagissent avec les hydroxyles des HMS par le biais de liaisons hydrogènes, menant ainsi à la formation d'un réseau. Pour cette raison, le copolymère est solubilisé dans le DMSO après chaque étape de purification et conservé en solution au réfrigérateur.

L'élimination des solvants de précipitation résiduels se fait sous vide à l'évaporateur rotatif. Cependant, l'impossibilité de chauffer le copolymère rend difficile l'élimination complète de l'acétate d'éthyle et de l'acétone comme le montrent certains spectres RMN (Figure III. 28 et Figure III. 29).

#### III.3.1.3. Conclusion sur la synthèse du copolymère P(SS-*co*-CMS)

Le copolymère P(SS-*co*-CMS) constitue une plateforme pour la synthèse de copolyélectrolytes aminés ou contenant d'autres groupements fonctionnels du fait de la réactivité élevée des unités CMS vis-à-vis de la substitution nucléophile. Cependant, cette réactivité élevée est aussi un inconvénient lors de la synthèse du copolymère car elle nécessite d'éviter tout contact entre les unités CMS et un nucléophile potentiel. Malgré les précautions de synthèse, l'hydrolyse même partielle des fonctions CMS en HMS semble inévitable dans ces conditions. Elle peut cependant être réduite en diminuant le temps de synthèse à 3h et en séchant le milieu réactionnel avant polymérisation avec du  $\text{MgSO}_4$ .

Des copolymères avec des fractions molaires variables en CMS ont été ainsi synthétisés par copolymérisation radicalaire, sans dérive de composition. Ils ont été complètement caractérisés par RMN ainsi qu'en FT-IR, CES et ATG. Le P(SS-*co*-CMS) peut ensuite être fonctionnalisé par des diamines pour obtenir un polymère réactif vis-à-vis de la réaction d'amination réductrice.

### III.3.2. Obtention des P(SS-co-BA) par amination du P(SS-co-CMS)

Des tests préliminaires de couplage ont montré que la nanocellulose oxydée pouvait être fonctionnalisée avec succès par l'aniline ( $pK_a = 4,6$ )<sup>217</sup> à pH neutre (Annexe III. 13 et Annexe III. 14) ainsi qu'avec la poly(allylamine) ( $pK_a = 8,5 - 9,5$ )<sup>49,50</sup> à pH=11 (voir chapitre IV.2.2.1, page 165). Dans l'hypothèse où la nucléophilie de l'amine, liée à son état de protonation, joue un rôle dans la réussite de l'AR, il serait important de pouvoir greffer les copolyélectrolytes réactifs à des pH variables.

Pour cela, on souhaite faire varier le  $pK_a$  de l'amine greffée au P(SS-co-CMS) et par extension celui du P(SS-co-BA). La 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane (DADO), qui est une triéthylène glycol diamine ( $NH_2$ -PEO- $NH_2$ ), possède un  $pK_a$  de  $9,6$ <sup>218</sup> et a déjà été utilisée pour la fonctionnalisation de dextran dialdéhyde à pH=11.<sup>169</sup>

La *p*-phénylène diamine (PDA) possède un  $pK_a$  plus faible que les amines aliphatiques ( $pK_{a1}=2,8-3,3$  et  $pK_{a2}=6,1-6,4$ )<sup>170</sup> qui permettrait au copolyélectrolyte P(SS-co-PDA) d'être nucléophile à pH neutre ( $pK_{a2}$ ). Ce copolymère présente un intérêt particulier du fait de la réactivité avérée de la benzylamine et de l'aniline vis-à-vis de la cellulose oxydée périodate.<sup>151,171</sup>

Nous avons donc fait réagir ces deux amines avec le P(SS-co-CMS) afin de former deux polyélectrolytes aminés avec des propriétés d'ionisation variables. Cette stratégie est détaillée sur la Figure III. 31.

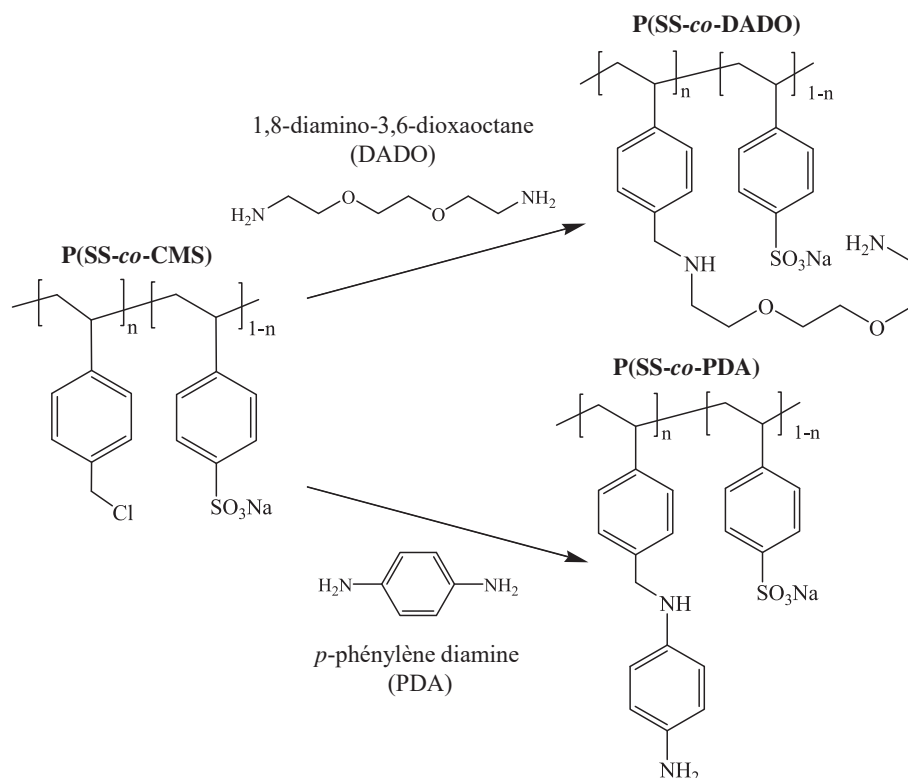


Figure III. 31 : Stratégie de synthèse des P(SS-co-BA) via la réaction de substitution nucléophile entre le P(SS-co-CMS) et une diamine : le DADO ou le PDA.

III.3.2.1. Réaction d'amination par le DADO (P(SS-co-DADO))

La substitution nucléophile possède l'avantage de pouvoir être réalisée en une nuit à température ambiante. Un large excès de diamines (40 équivalent molaire de  $\text{NH}_2/\text{Cl}$ ) a été utilisé afin de limiter les réactions de pontage intra et interchaînes pouvant mener à la réticulation du copolymère. La réaction de N-alkylation libère une molécule d' $\text{HCl}$  qui risque alors de protoner partiellement la diamine. Même si le grand nombre de fonctions  $-\text{SO}_3^-$  en solution limite cet effet, l'utilisation d'un large excès d'amine est donc d'autant plus justifiée.

La Figure III. 32 décrit la réaction d'amination du copolymère précurseur P(SS-co-CMS) avec le DADO.

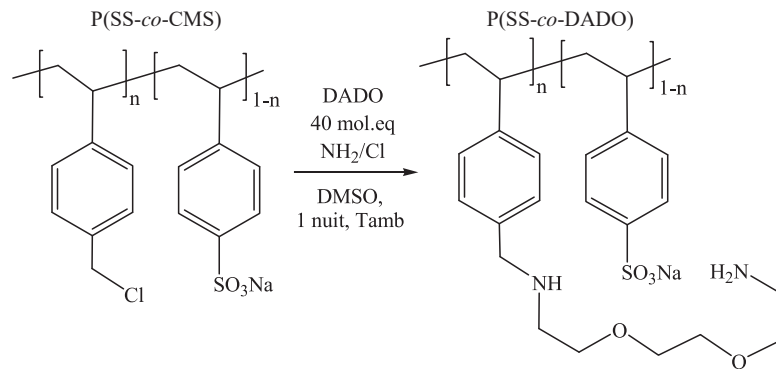


Figure III. 32 : Réaction d'amination du P(SS-co-CMS) par le DADO.

Les spectres FT-IR détaillés sur la Figure III. 33 présentent les P(SS-co-CMS) avant et après amination.

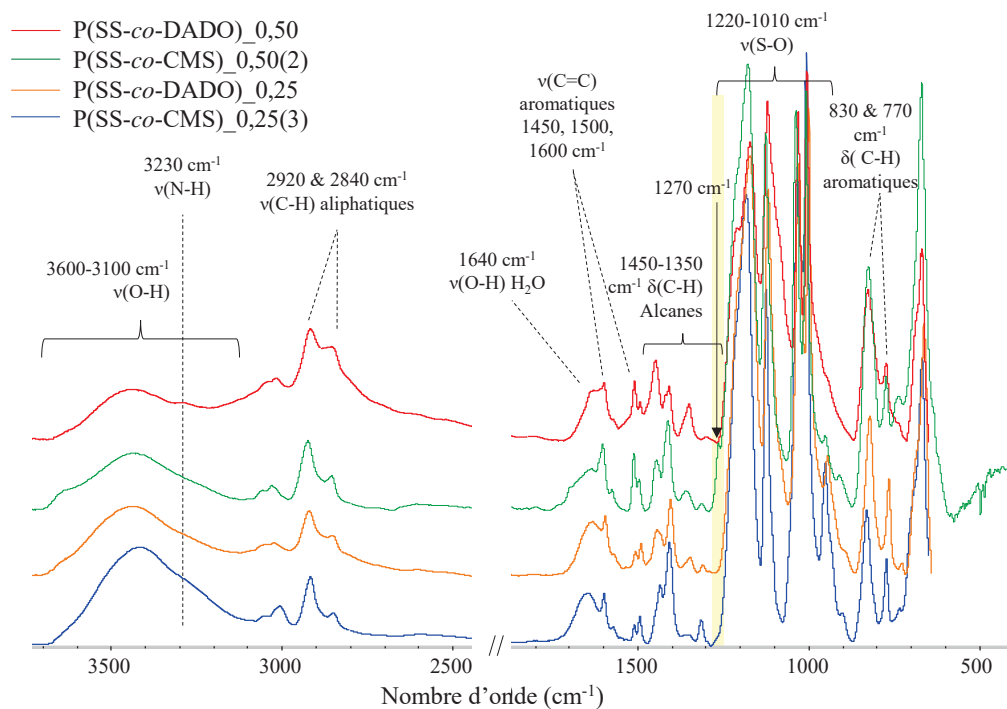


Figure III. 33 : Spectres FT-IR des copolyélectrolytes P(SS-co-CMS) et P(SS-co-DADO).

Peu de différences sont visibles avant et après l'amination du copolymère P(SS-*co*-CMS)<sub>0,25</sub>(3), mis à part la faible variation d'intensité des bandes d'absorption à 1353 cm<sup>-1</sup> et à 1450 cm<sup>-1</sup> pour le P(SS-*co*-DADO)<sub>0,25</sub>. Ces bandes d'absorption correspondent respectivement aux vibrations δ(C-H) et δ(N-H) du DADO (Annexe III. 15). Leur intensité augmente plus nettement pour le produit P(SS-*co*-DADO)<sub>0,50</sub>, ce qui indique la présence d'une plus grande quantité d'amines. Un épaulement attribuable aux fonctions amines est aussi visible à 3230 cm<sup>-1</sup> pour ce copolymère.

La bande d'absorption à 1270 cm<sup>-1</sup> disparaît, ce qui montre que les fonctions CH<sub>2</sub>-Cl ont été consommées, alors que l'intensité des bandes des ν(C-H) aliphatiques à 2920 et 2840 cm<sup>-1</sup> augmente, confirmant ainsi que le copolymère P(SS-*co*-DADO)<sub>0,50</sub> possède une plus grande quantité de groupements aliphatiques.

L'analyse des copolyélectrolytes par RMN <sup>1</sup>H (Figure III. 34) permet de déterminer si le copolymère a réagi par amination, grâce à la disparition du signal à 4,7 ppm attribué au groupement -CH<sub>2</sub>-Cl.

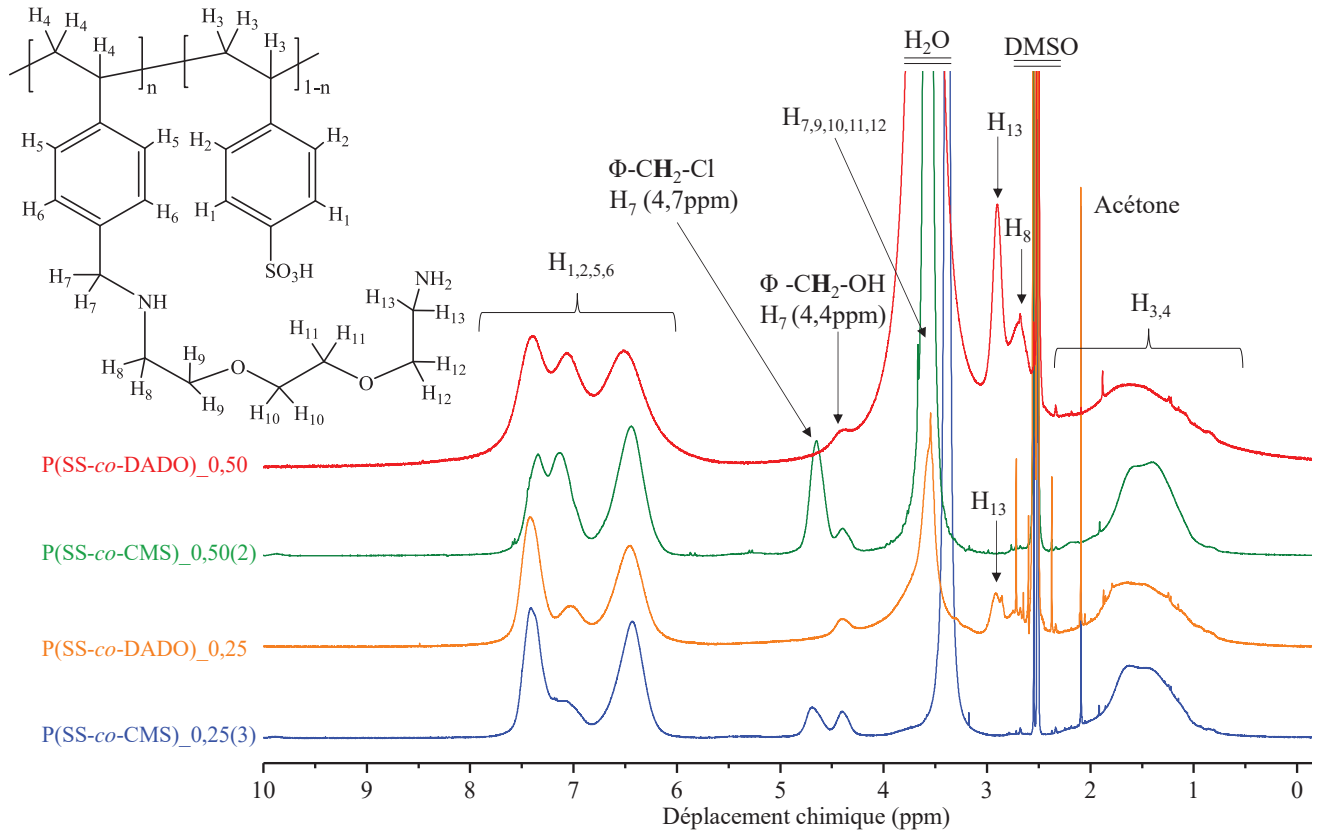


Figure III. 34 : Spectres RMN <sup>1</sup>H des copolymères P(SS-*co*-CMS) et PSS- PDADO (solvant : DMSO-*d*<sub>6</sub>).

La Figure III. 34 montre la disparition des signaux des CH<sub>2</sub>-Cl et l'apparition de nouveaux pics à 2,9 et 3,0 ppm correspondant aux H<sub>8</sub> et H<sub>13</sub> les moins déblindés du DADO. Les autres signaux H<sub>7</sub> (CH<sub>2</sub>-NH) et H<sub>9,10,11,12</sub> possèdent un signal à 3,5 ppm qui peut être masqué par la présence d'eau dans l'échantillon (PSS-DADO<sub>0,50</sub>) alors que les aromatiques H<sub>6</sub> sont déplacés de 7,2 à 7,0 ppm suite à l'amination.

Le pic des H<sub>7,9,10,11,12</sub> est plus visible dans le D<sub>2</sub>O car il n'est plus masqué par le signal de l'eau qui est alors déplacé à 4,8 ppm au lieu de 3,3 ppm dans le DMSO-d<sub>6</sub>. La qualité des spectres RMN <sup>1</sup>H des P(SS-co-DADO) est néanmoins mauvaise dans le D<sub>2</sub>O comme le montre l'Annexe III. 16, particulièrement pour le P(SS-co-DADO)<sub>0,50</sub>. Il n'est donc pas possible de calculer la fraction molaire en amines en RMN <sup>1</sup>H du fait du chevauchement des signaux des hydrogènes du DADO avec ceux de l'eau ou du DMSO. Ces observations montrent néanmoins la réussite de la réaction N-alkylation des fonctions CMS par le DADO.

L'attribution des signaux en RMN <sup>1</sup>H est détaillée dans le Tableau III. 18.

**Tableau III. 18 : Attribution des hydrogènes en RMN <sup>1</sup>H pour les polymères aminés P(SS-co-DADO) (DMSO-d<sub>6</sub>)**

Attribution	Déplacement chimique (ppm)	Nombre de H
H <sub>1</sub>	7,2 – 7,8	2
H <sub>6</sub>	6,8 – 7,2	2
H <sub>2,5</sub>	5,8 – 6,8	4
H <sub>3,4</sub>	0,3 – 2,3	6
H <sub>7</sub> (CH <sub>2</sub> -OH)	4,4	2
H <sub>7</sub> (CH <sub>2</sub> -Cl)	4,7	2
H <sub>7</sub> (CH <sub>2</sub> -NH)	4,2 – 3,1	2
H <sub>8</sub>	2,8 – 2,5	2
H <sub>9,10,11,12</sub> (DADO)	4,2 – 3,1	10
H <sub>13</sub>	3,1 – 2,8	2

Les données RMN <sup>13</sup>C présentées sur la Figure III. 35 confirment les résultats précédents, avec l'apparition de plusieurs nouveaux pics dont deux plus intenses entre 68 et 75 ppm correspondant respectivement aux carbones les plus déblindés C<sub>13</sub>, C<sub>16</sub> et C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>.

Un autre signal d'intensité moyenne, attribué aux C<sub>12</sub> et C<sub>17</sub>, est aussi visible à 42 ppm notamment sur le spectre du P(SS-co-DADO)<sub>0,50</sub> (Annexe III. 19). Cependant, la présence de DMSO résiduel à 39 ppm masque en grande partie ces derniers signaux qui ne peuvent donc pas être utilisés pour la quantification.

Cette attribution est validée par les signaux du DADO qui sont présents à des déplacements chimiques similaires (42, 72 et 75 ppm). La disparition du pic des CH<sub>2</sub>-Cl (C<sub>11</sub>) à 136 ppm est observée après l'étape d'amination ce qui indique que le CMS a réagi avec le DADO dont le spectre RMN <sup>13</sup>C détaillé est donné en Annexe III. 18.



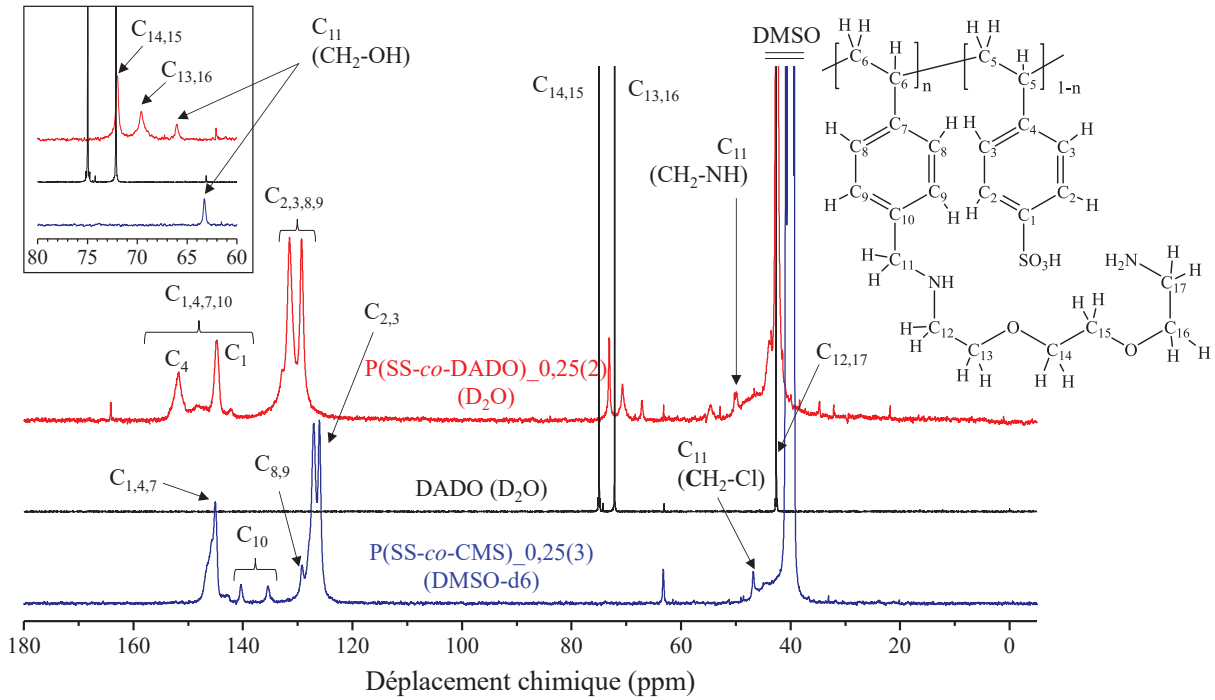


Figure III. 35 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du P(SS-co-DADO)\_0,25 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) ainsi que son précurseur P(SS-co-CMS)\_0,25(3) ( $\text{DMSO-d}_6$ ).

Le calcul des fractions molaires en DADO se fait en utilisant les pics des  $\text{C}_{13}$ ,  $\text{C}_{16}$  et  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{15}$  situés entre 68 et 75 ppm d'après l'équation suivante :

$$F_A = \frac{A_{\text{C}_{13,16,14,15}}/4}{A_{\text{Caromatiques}}/6} = \frac{A_{\text{C}_{13,16,14,15}}/4}{A_{\text{C}_{1,2,3,4,7,8,9,10}}/6}$$

Les valeurs des intégrales des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des P(SS-co-DADO) sont indiquées dans le Tableau III. 19.

Tableau III. 19 : Valeurs des intégrales et de la fraction molaire en amines ( $F_A$ ) pour les copolymères P(SS-co-DADO). (Solvant :  $\text{D}_2\text{O}$ )

Copolymère	$\text{C}_{13,16,14,15}$	$\text{C}_{\text{aromatiques}}$	$F_A$
P(SS-co-DADO)_0,25	0,62	6,00	0,16
P(SS-co-DADO)_0,50	1,84	6,00	0,46

Le Tableau III. 20 récapitule les caractéristiques des copolyélectrolytes P(SS-co-DADO)

Tableau III. 20 : Composition des copolyélectrolytes P(SS-co-DADO) calculée par RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ )

Copolyélectrolyte	Précopolymère	$F_{\text{CMS}}$ P(SS-co-CMS) ( $^1\text{H}$ )	$F_A$ ( $^{13}\text{C}$ )	Rendement massique (%)
P(SS-co-DADO)_0,25	P(SS-co-CMS)_0,25(3)	0,18	0,16	83
P(SS-co-DADO)_0,50	P(SS-co-CMS)_0,50(2)	0,45	0,46	86

Les valeurs de compositions calculées sont proches des valeurs initiales en unités CMS dans les copolymères P(SS-co-CMS). Cela indique que la substitution nucléophile a bien eu lieu de manière quantitative et que le copolyélectrolyte P(SS-co-DADO) souhaité a été formé.

Enfin, l'analyse des thermogrammes de l'Annexe III. 20 indique une nette diminution de la stabilité thermique ( $T_{50\%}$ ) avec l'augmentation de la fraction molaire en DADO, suggérant la variation de la composition du copolyélectrolyte.

### III.3.2.2. Réaction d'amination par le PDA (PPS-PPDA)

Les valeurs de pKa de la PDA varient selon les sources consultées :  $pK_{a1}=2,8-3,3$  ;  $pK_{a2}=6,1-6,4$ .<sup>170,219</sup>

Le greffage, de la PDA ne laissant qu'une seule amine primaire libre réactive (Figure III. 36), seule la valeur  $pK_{a2}\sim 6,2$  sera considérée dans la suite de cette étude.

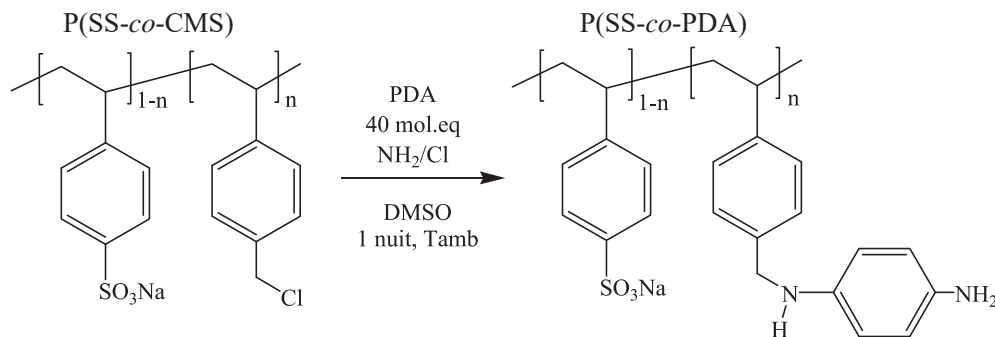


Figure III. 36 : Réaction de N-alkylation du PDA sur le P(SS-co-CMS).

L'amination du P(SS-co-CMS) a aussi été détectée par des analyses FT-IR (Figure III. 37).

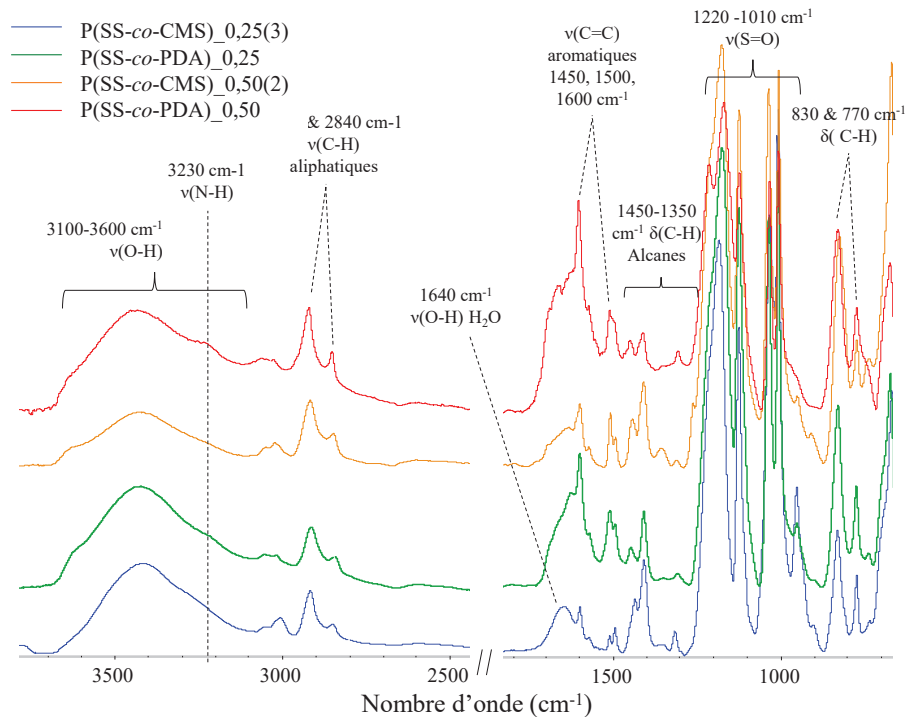
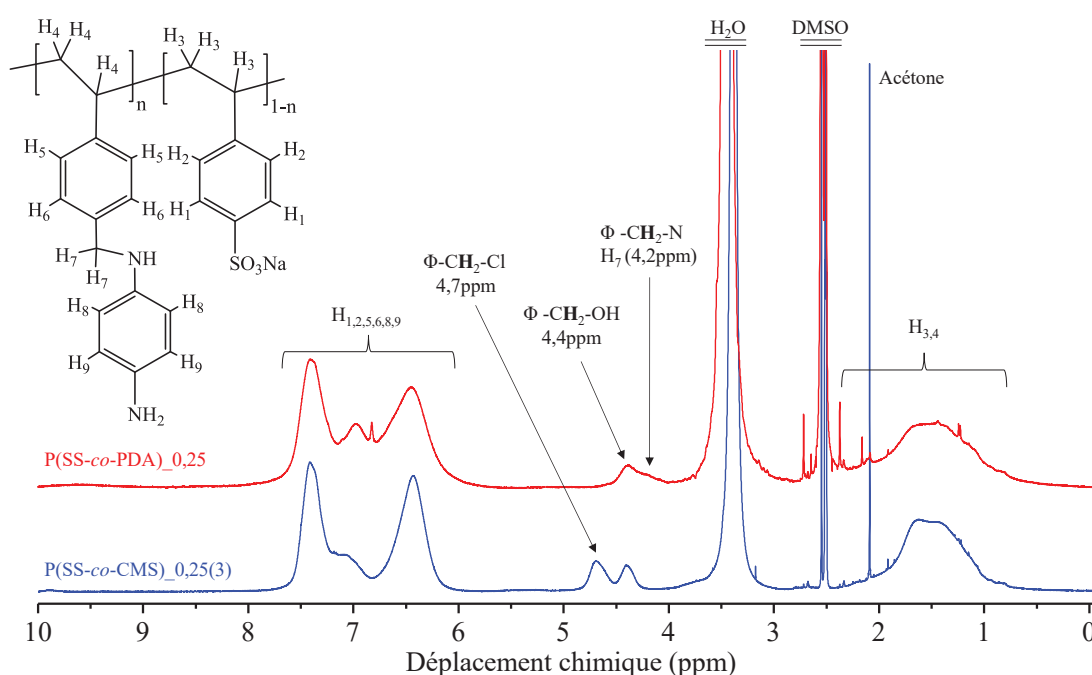


Figure III. 37 : Spectres FT-IR des copolyélectrolytes P(SS-co-CMS) et P(SS-co-PDA).

On observe sur la Figure III. 38 une nette augmentation du pic des aromatiques à 1600, 1500  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption située à 1260  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration des amines aromatiques  $\nu(\text{C-N})$ .<sup>209</sup>

Une diminution relative de l'intensité des bandes des alcanes entre 1450 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  par rapport aux intensités des signaux des aromatiques est aussi visible. Elle indique que le copolymère possède une plus grande proportion de noyaux benzéniques. La disparition du pic à 1270  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_2\text{-Cl})$ ) est attribuée à la consommation des fonctions  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  des unités CMS par la substitution nucléophile.<sup>33</sup>

Le produit est soluble dans DMSO et peut donc être analysé par RMN  $^1\text{H}$  et par RMN  $^{13}\text{C}$  dans le DMSO- $\text{d}_6$ . La Figure III. 38 détaille les spectres RMN  $^1\text{H}$  des copolyélectrolytes avant et après l'amination.



**Figure III. 38 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du copolyélectrolytes P(SS-co-PDA)<sub>0,25</sub> ainsi que de son précurseur P(SS-co-CMS)<sub>0,25(3)</sub> dans le DMSO- $\text{d}_6$**

On observe la disparition du pic des  $\text{-CH}_2\text{-Cl}$  à 4,7 ppm avec l'apparition d'un nouveau signal à 4,2 ppm correspondant aux  $\text{H}_7$  ( $\text{-CH}_2\text{-N}$ ) et deux nouveaux signaux à 6,8 -7,0 ppm attribués aux H aromatiques du copolymère P(SS-co-PDA). Les attributions en RMN  $^1\text{H}$  sont détaillées dans le Tableau III. 21 de la page suivante.

Le signal des hydrogènes aromatiques  $\text{H}_6$  initialement à 7,15 ppm se déplace à 7,0 ppm après l'amination et un nouveau pic plus fin apparaît à 6,8 ppm. Ces observations indiquent que la substitution nucléophile a eu lieu et que les fonctions chlorométhyles ont réagi avec les amines du PDA.

L'analyse des intégrales ne permet pas de déterminer la composition finale du P(SS-co-PDA)<sub>0,50</sub> car la solubilité limitée du copolyélectrolyte, due à la formation potentielle de ponts interchaînes dans le

DMSO-d<sub>6</sub>, entraîne une mauvaise résolution des signaux H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> (Annexe III. 22). Néanmoins, on observe bien l'évolution des intégrales aromatiques traduisant l'incorporation d'une fraction molaire plus élevée en PDA dans le P(SS-co-PDA)<sub>0,50</sub>.

**Tableau III. 21 : Attribution des signaux des copolyélectrolytes P(SS-co-PDA) en RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>).**

Attribution	Déplacement chimique (ppm)	Nombre de H
H <sub>1</sub>	7,4	2
H <sub>2,5</sub>	6,4 - 6,7	4
H <sub>3,4</sub>	0,3 – 2,3	6
H <sub>6</sub>	7,0	2
H <sub>7</sub> (-OH)	4,4	2
H <sub>7</sub> (-Cl)	4,7	2
H <sub>7</sub> (-NH)	4,2	2
H <sub>8,9</sub>	6,8	4

La formule permettant de calculer la composition en amines PDA dans le copolyélectrolyte est obtenue de la manière suivante :

$$A_{H_{1,2,5,6,8,9}} = K \cdot 4 \cdot (n_{PDA} + n_{tot}) \Leftrightarrow n_{PDA} = \frac{A_{Harom}}{4 \cdot K} - n_{tot}$$

$$A_{H_{3,4}} = 3 \cdot K \cdot n_{tot} \Leftrightarrow n_{tot} = \frac{A_{H_{3,4}}}{3 \cdot K}$$

Donc on obtient :

$$F_A = \frac{n_{PDA}}{n_{tot}} = \frac{(A_{H_{1,2,5,6,8,9}}/4 \cdot K) - (A_{H_{3,4}}/3 \cdot K)}{A_{H_{3,4}}/3 \cdot K}$$

$$F_A = \frac{A_{H_{1,2,5,6,8,9}}/4}{A_{H_{3,4}}/3} - 1$$

Le Tableau III. 22 donne la composition molaire du P(SS-co-PDA)<sub>0,25</sub> déterminée par RMN <sup>1</sup>H.

**Tableau III. 22 : Composition molaire des copolyélectrolytes P(SS-co-PDA) en RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>)**

Copolyélectrolyte	F <sub>CMS</sub> P(SS-co-CMS) ( <sup>1</sup> H)	F <sub>A</sub> ( <sup>1</sup> H)	Rendement massique (%)
P(SS-co-PDA) <sub>0,25</sub>	0,18	0,19	79
P(SS-co-PDA) <sub>0,50</sub>	0,45	-	46

Une composition en PDA proche de  $F_{\text{CMS}}$  du copolymère initial P(SS-*co*-CMS) a été obtenue. Cependant l'analyse des intégrales ne permet pas de calculer la fraction hydrolysée  $F_{\text{OH}}$  car l'intégrale du signal situé à 4,2 ppm ne correspond pas à la valeur attendue pour le signal attribué à  $\text{H}_7$  ( $\text{CH}_2\text{-NH}$ ). Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  en annexe (Annexe III. 23) présentent la comparaison entre le précurseur P(SS-*co*-CMS)\_0,25(3), et son homologue P(SS-*co*-PDA)\_0,25. On observe la présence du même signal à 66 ppm, confirmant qu'il s'agit bien d'une fonction non altérée par l'étape d'amination et donc que son attribution à  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  est correcte.

Le spectre du P(SS-*co*-PDA)\_0,25 ne possède pas de nouveaux signaux distincts liés à la présence des fonctions PDA dans la zone des carbones aromatiques (120 à 160 ppm). Il n'est donc pas possible de calculer la variation de composition en amines à partir du spectre RMN  $^{13}\text{C}$  pour le P(SS-*co*-PDA).

La réaction de substitution nucléophile de diamines sur le groupement CMS est un outil permettant de fonctionnaliser le polyélectrolyte P(SS-*co*-CMS) avec une grande variété de molécules fonctionnelles. Cette étude a montré qu'il était possible de réaliser cette réaction avec une amine aliphatique : le DADO ( $\text{pK}_a=9,6$ ) et une amine aromatique : le PDA ( $\text{pK}_{a_2}\sim 6,2$ ). Les analyses des spectres RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  et FT-IR ont permis de conclure au succès de la réaction d'amination du P(SS-*co*-CMS), avec une consommation de l'intégralité des fonctions CMS via la disparition du pic à 4,7 ppm (RMN  $^1\text{H}$ ).

Les propriétés d'ionisation spécifiques des copolymères P(SS-*co*-BA) obtenus sont liées à l'amine utilisée. Elles peuvent potentiellement réduire leur solubilité en formant des complexes polyélectrolytes entre les unités  $-\text{SO}_3^-$  du PSS et les ammoniums  $\text{NH}_3^+$  de l'amine, dans certaines gammes de pH. Pour cela, la purification des P(SS-*co*-BA) par dialyse en lieu et place de la précipitation est recommandée afin d'éviter les interactions ioniques potentielles. Des tests de solubilité des polyélectrolytes P(SS-*co*-VAm) et P(SS-*co*-BA) synthétisés ont été réalisés afin de déterminer si des complexes polyélectrolytes se forment et à quel pH.

### III.3.3. Bilan des synthèses et comportement en solution des copolyélectrolytes en fonction du pH

Les polyélectrolytes réactifs ainsi que leur fraction molaire en unités aminées sont répertoriés dans le Tableau III. 23. Ils sont issus des réactions de Hofmann ou de la N-alkylation sur des précurseurs réactifs P(SS-co-AA) et P(SS-co-CMS).

**Tableau III. 23 : Récapitulatif des copolyélectrolytes P(SS-co-VAm) et P(SS-co-BA) synthétisés avec les valeurs des fractions molaires en unités aminées ( $F_A$ ) et en unités réactives dans les copolymères précurseurs P(SS-co-AA) et P(SS-co-CMS) ( $F_{AA}/F_{CMS}$ )**

Copolymère	$F_{AA}/F_{CMS}$ précurseur ( $^1\text{H}$ )	$F_A$		Rendement massique (%)
		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	
P(SS-co-VAm)_0,15A	0,15	0,13	0,13	85
P(SS-co-VAm)_0,15B	0,15	0,14	0,06	71
P(SS-co-VAm)_0,14	0,14	0,14	0,06	86
P(SS-co-VAm)_0,28	0,28	0,28	0,11	71
P(SS-co-VAm)_0,40	0,40	0,40	0,34	79
P(SS-co-VAm)_0,77	0,77	0,58	0,51	73
P(SS-co-DADO)_0,25	0,18	-	0,16	83
P(SS-co-DADO)_0,50	0,45	-	0,46	86
P(SS-co-PDA)_0,25	0,18	0,19	-	79
P(SS-co-PDA)_0,50	0,45	-	-	46

Les copolyélectrolytes sont constitués d'un grand nombre d'unités anioniques (PSS) et cationiques (PVAm, PDADO, PPDA). Lorsque les groupements anioniques  $-\text{SO}_3^-$  et cationiques  $-\text{NH}_3^+$  coexistent, il y a formation d'un complexe polyélectrolyte par le biais d'interactions ioniques. Il est primordial d'en limiter leur nombre lors de l'étape fonctionnalisation à la cellulose afin d'obtenir le maximum de fonctions amines nucléophiles réactives vis-à-vis des aldéhydes de la cellulose (I.2.3.5, page 63).

Pour cela, la connaissance des valeurs de pKa des amines considérées est un atout qui permet de déterminer la fenêtre de pH dans laquelle le polyélectrolyte est réactif. Des tests de solubilité en fonction du pH ont été réalisés dans ce but et sont détaillés dans le Tableau III. 24.

Lorsque le pH des solutions de copolymères est acide, la solution demeure limpide pour les fractions molaires en unités aminées faibles ( $F_A < 0,40$ ) mais devient trouble pour les  $F_A$  plus élevées (P(SS-co-VAm)\_0,40 et P(SS-co-VAm)\_0,77). Ceci est le résultat de la formation d'un complexe polyélectrolyte entre le PSS et les unités  $\text{NH}_3^+$  qui entraîne la précipitation du polymère. Lorsque la fraction molaire en amine est trop faible, la densité d'interactions ioniques est insuffisante pour que des agrégats soient visibles à l'œil nu. L'ajout d'1 mol.l<sup>-1</sup> de NaCl ne permet pas de solubiliser les précipités formés à pH acide pour P(SS-co-VAm)\_0,40 et P(SS-co-VAm)\_0,77.

Lorsque le pH est basique, aucun changement n'est observé pour les valeurs de  $F_A < 0,40$  alors que les précipités disparaissent pour les trois copolyélectrolytes P(SS-co-VAm)<sub>0,40</sub>, P(SS-co-VAm)<sub>0,77</sub>.

**Tableau III. 24 : Solubilité des copolyélectrolytes à différentes valeurs de pH.**

Copolyélectrolyte	$F_A$	C (g.g <sup>-1</sup> )	pH (aspect)		
			<i>Acide</i>	<i>Neutre</i>	<i>Basique</i>
P(SS-co-PDA) <sub>0,25</sub>	0,18	0,005	2,5 (limpide)	7,1 (limpide)	12,3 (limpide)
P(SS-co-DADO) <sub>0,25</sub>	0,18	0,005	2,4 (limpide)	7,2 (limpide)	10,0 (limpide)
P(SS-co-DADO) <sub>0,50</sub>	0,47	0,005	2,4 (limpide)	7,6 ( <b>trouble</b> )	9,6 ( <b>trouble</b> )   11,2 (limpide)
P(SS-co-VAm) <sub>0,15A</sub>	0,15	0,02	1,5 (limpide)	-	12,3 ( <b>légèrement trouble</b> )
P(SS-co-VAm) <sub>0,14</sub>	0,14	0,02	2,2 (limpide)	7,2 (limpide)	12,2 (limpide)
P(SS-co-VAm) <sub>0,28</sub>	0,11	0,02	1,8 (limpide)	7,2 (limpide)	12,2 (limpide)
P(SS-co-VAm) <sub>0,40</sub>	0,40	0,02	1,0 ( <b>trouble</b> )	8,2 ( <b>trouble</b> )	12 (limpide)
P(SS-co-VAm) <sub>0,77</sub>	0,57	0,02	1,0 ( <b>trouble</b> )	-	12 (limpide)

Dans le cas du P(SS-co-DADO)<sub>0,50</sub>, un précipité est seulement observé dans l'intervalle de pH entre ~7,0 et 10,0. Cet intervalle devait cependant normalement s'étendre de pH~1 à pH~10, le pKa du SS étant approximativement 1.<sup>220</sup> Il est probable que la force ionique en solution soit suffisante pour écranter les charges lorsque le pH descend en dessous de pH~7 dans le cas de DADO.

De manière générale, les fonctions PSS sont totalement ionisées sous leur forme  $-SO_3^-$  alors que les amines sont majoritairement non protonées à pH>10, entraînant la disparition des interactions ioniques, et donc celle des agrégats. Les solutions étant limpides à pH>10, ces conditions sont favorables au greffage des polyélectrolytes sur la cellulose oxydée.

### III.4. Conclusion sur la synthèse de polyélectrolytes

Nous avons développé dans cette partie deux méthodes de synthèse de polyélectrolytes aminés à base de poly(styrène sulfonate de sodium) dont les compositions molaires en amines sont répertoriées dans le Tableau III. 23.

La polymérisation radicalaire de l'AA avec le SS mène à une dérive de composition mais permet d'obtenir un copolymère stable en phase aqueuse, facilement caractérisable par RMN liquide et avec des rendements élevés. La réaction de Hofmann sur ce copolymère mène ensuite à l'hydrolyse des fonctions acrylamides en fonctions vinylamines via un mécanisme complexe qui entraîne souvent l'obtention de produits secondaires. La caractérisation des polyamines au sein de la structure est rendue difficile en RMN  $^1\text{H}$  mais se révèle possible par l'analyse des spectres RMN  $^{13}\text{C}$ .

A l'inverse, la synthèse de P(SS-co-CMS) par copolymérisation radicalaire n'engendre aucune dérive de composition mais entraîne l'hydrolyse d'une partie des fonctions CMS dans les conditions de températures utilisées. Pour compenser, il est nécessaire de réduire le temps de copolymérisation à 3h afin d'obtenir un taux d'hydrolyse des CMS minimal, ce qui implique de travailler à taux de conversion plus faibles. Le polymère est facilement caractérisable en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans le DMSO mais ne peut être séché à l'étuve sous peine de réticulation. Néanmoins, ce copolymère possède l'avantage d'offrir de nombreuses possibilités de fonctionnalisation via une réaction de substitution nucléophile. Plusieurs diamines ont été utilisées dans ce but et permettent d'obtenir des polymères P(SS-co-BA) contenant des fonctions aminées avec une large gamme de pKa ( $\sim 6,2 - 9,6$ ) qui peuvent ensuite réagir à leur tour, en AR notamment.

Les copolymères P(SS-co-VAm) et P(SS-co-BA) synthétisés par ces deux méthodes possèdent des caractères polyampholytes et sont donc sujet à la formation de complexes polyélectrolytes intra et inter moléculaire. Pour cela, il est nécessaire de contrôler le degré d'ionisation des fonctions aminées en les utilisant dans une fenêtre de pH optimale telle que  $\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}_{\text{amine}}}$ .





# Chapitre IV : Couplages entre les polyélectrolytes et la cellulose oxydée périodate (POC)

IV.1 – Oxydation des MFC en POC par l'ion métapériodate

IV.2 – Couplage entre les POC et les polyamines par amination réductrice

IV.3 – Couplage entre les POC et les polyélectrolytes par amination  
réductrice



## IV. Réactions de couplage entre les polyélectrolytes et la cellulose oxydée périodate (POC)

L'oxydation au périodate permet de contourner la faible réactivité des hydroxyles de surface en générant, dans l'eau à température ambiante, des fonctions aldéhydes réactives à la surface des microfibrilles. A ce titre, la cellulose oxydée périodate (POC) constitue une véritable plateforme permettant la fonctionnalisation de la nanocellulose par une multitude de molécules et de macromolécules, comportant notamment des fonctions aminées. Le but de notre projet est de greffer les copolymères anioniques réactifs précédemment synthétisés sur la cellulose afin de former un réseau polyélectrolyte anionique réticulé par les nanocelluloses (Figure IV. 1)

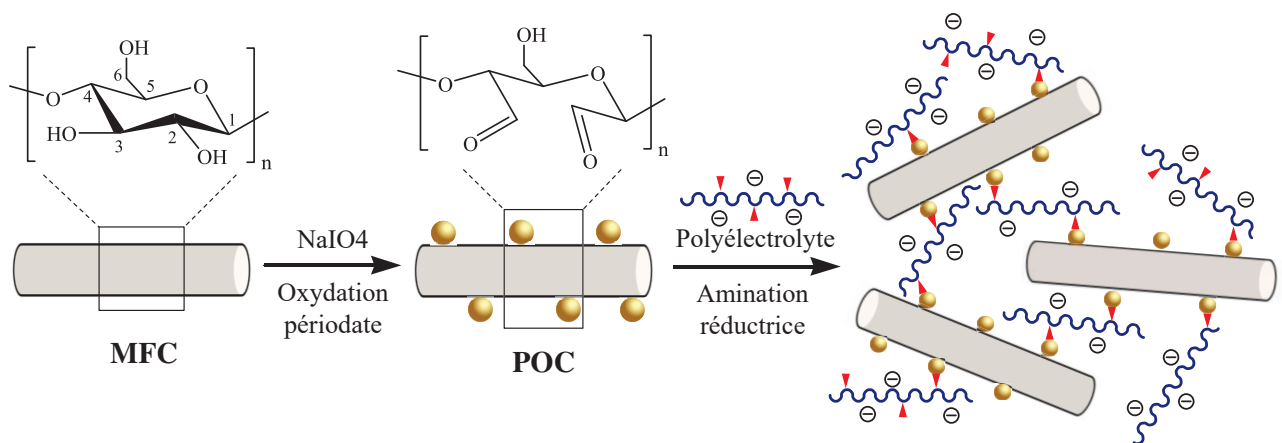


Figure IV. 1 : Stratégie de fonctionnalisation des POC par les polyélectrolytes anioniques.

Ce chapitre abordera dans un premier temps l'oxydation de la cellulose par l'ion métapériodate ( $\text{IO}_4^-$ ) et sa caractérisation par dosage pH métrique ainsi que par RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS. Nous traiterons ensuite la fonctionnalisation de la cellulose oxydée par des polyamines comme la poly(allylamine) ou la poly(vinylamine) via la réaction d'amination réductrice (AR). Enfin, la troisième partie sera consacrée au couplage des polyélectrolytes aminés précédemment synthétisés aux POC par AR.

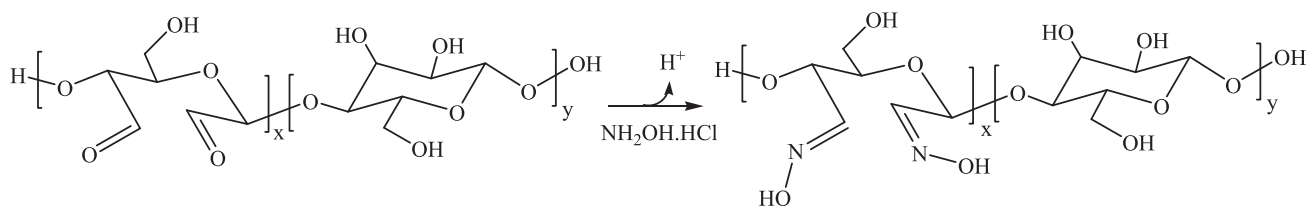
### IV.1. Oxydation des MFC en POC par le métapériodate

L'oxydation par le métapériodate présente l'avantage d'être réalisable dans l'eau à température ambiante en plus d'être facilement contrôlable en modifiant certains paramètres tels que le temps de réaction et le nombre d'équivalents en oxydant  $\text{NaIO}_4$ .<sup>145</sup> Les expériences d'oxydation ont été réalisées en faisant varier le ratio molaire  $\text{NaIO}_4/\text{AGU}$  pour un temps de réaction fixé à 72h.

#### IV.1.1. Mesures du DO par un dosage à l'hydroxylamine

Afin de mesurer la fraction molaire de fonctions aldéhydes générées sur la surface des MFC par oxydation périodate (DO), nous avons utilisé la méthode du dosage pH-métrique décrite par Zhao *et*

al.<sup>148</sup> (II.4.10, page 96) qui utilise l'hydroxylamine comme réactif. L'équation bilan de la réaction est détaillée sur la Figure IV. 2.



**Figure IV. 2 : Réaction Fde la cellulose oxydée (POC) avec l'hydroxylamine NH<sub>2</sub>OH.**

L'oxydation de la cellulose par le périodate pouvant générer au maximum deux fonctions aldéhydes par cycle AGU, la valeur maximale de DO qu'il est possible d'obtenir pour une oxydation totale est 2.

Les résultats des dosages sont détaillés dans le Tableau IV. 1 et l'évolution des valeurs des DO en fonction du rapport NaIO<sub>4</sub>/AGU a été tracée sur la figure en Annexe IV. 1.

**Tableau IV. 1: DO des POC mesuré par dosage pH-métrique à l'hydroxylamine en fonction du nombre d'équivalents d'oxydant par AGU (nNaIO<sub>4</sub>/nAGU).**

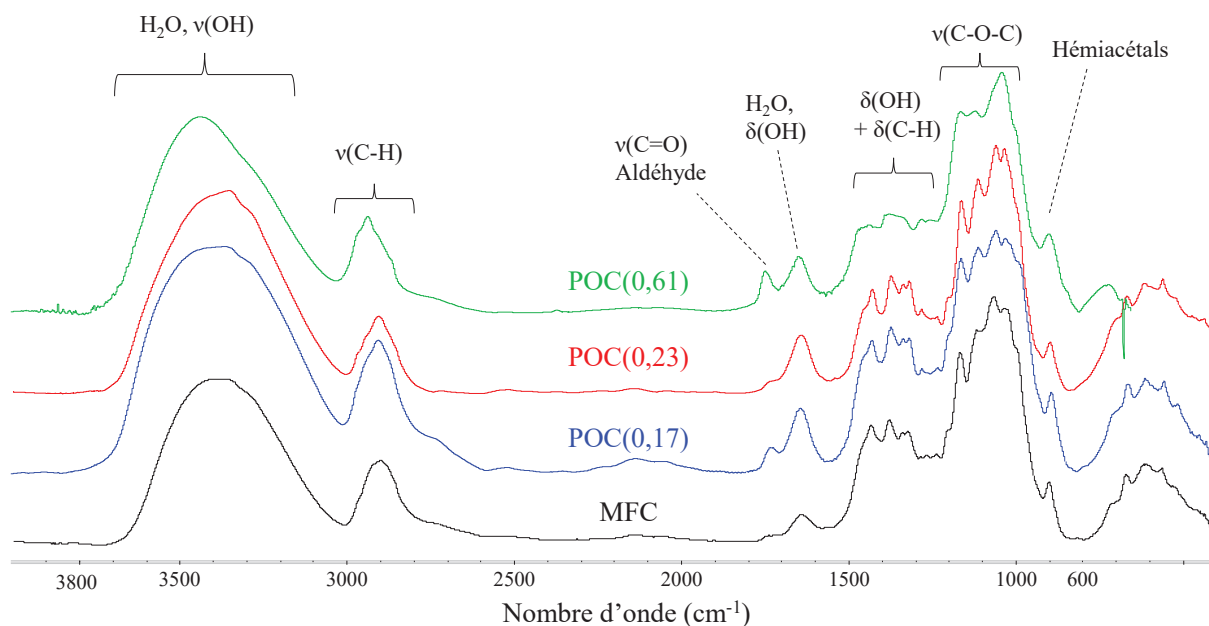
Cellulose oxydée	nNaIO <sub>4</sub> / nAGU	Rendement Massique (%)	DO mesuré	Teneur en C=O (mmol.g <sup>-1</sup> )
POC(0,02)	0,10	71	0,02	0,12
POC(0,06)	0,20	90	0,06	0,37
POC(0,17)	0,30	90	0,17	1,05
POC(0,28)	0,40	63	0,28	1,73
POC(0,61)	0,80	84	0,61	3,77
POC(0,69)	0,80	57	0,69	4,26
POC(1,87)	1,51	63	1,87	11,54

On peut observer que le DO varie linéairement avec l'augmentation du ratio molaire NaIO<sub>4</sub>/AGU et que la réaction permet d'obtenir des rendements élevés (63–90 %), la purification s'effectuant par cycles successifs de centrifugation/redispersion dans l'eau distillée. Les valeurs de rendement les plus faibles (63 %) peuvent être expliquées par la perte de produit lors des étapes de lavage successives.

#### IV.1.2. Caractérisation du DO en FT-IR et en RMN <sup>13</sup>C du solide (CP-MAS)

Les méthodes de spectroscopie RMN <sup>13</sup>C CP-MAS et FT-IR permettent de suivre l'évolution du degré d'oxydation des POC. Nous avons choisi de concentrer la caractérisation sur les degrés d'oxydation inférieurs ou égaux à 0,61, le but de notre étude étant d'oxyder la cellulose seulement en surface (I.2.3.4, page 61).

Les bandes d'absorption visibles en FT-IR (Figure IV. 3) correspondent aux observations déjà effectuées dans la littérature pour les celluloses oxydées.<sup>166</sup> L'augmentation du degré d'oxydation se traduit par la présence d'une bande d'absorption à 1735 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=O de l'aldéhyde.<sup>150</sup>



**Figure IV. 3 : Spectres FT-IR des celluloses POC avec différents degrés d'oxydation.**

La bande d'absorption située à  $895\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux fonctions hémiacétales formées par les extrémités réductrices de la chaîne cellulosique et par les aldéhydes issus de l'oxydation périodate.

Rappelons que l'absorbance des bandes IR est liée à la variation du moment dipolaire ainsi qu'à la concentration de l'espèce par la loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon \cdot l \cdot C$  où  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $l$  est l'épaisseur traversée (cm) et  $C$  la concentration en espèce chimique ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). La variation d'intensité du pic à  $1735\text{ cm}^{-1}$  est incohérente avec les quantités d'aldéhydes dosées, si l'on considère que le  $\epsilon$  des aldéhydes est parmi les plus élevés. Comme précédemment décrit dans la littérature, les fonctions aldéhydes formées sont donc métastables et se recombinaient majoritairement sous la forme d'hémiacétals au sein des POC.<sup>221</sup>

La Figure IV. 4 présente les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS des MFC et des POC pour les différentes valeurs de DO étudiées. Pour tous les spectres, l'absence du signal caractéristique des fonctions carbonyles à 160-200 ppm confirme que les groupements aldéhydes n'existent pas sous leur forme libre, mais plutôt sous leur forme hémiacétal, dont le pic habituellement large se situe dans la région à 90-100 ppm.<sup>222</sup>

L'apparition des signaux à 78-87 ppm et à 90-101 ppm correspond aux contributions respectives des carbones  $\text{C}_4'$  et  $\text{C}_1'$  de la cellulose oxydée. Elle s'accompagne d'une diminution de l'intensité du pic des  $\text{C}_1$  attribué à la cellulose native (105 ppm) et atteste donc de l'augmentation du DO lorsque  $n\text{NaIO}_4/n\text{AGU}$  augmente.

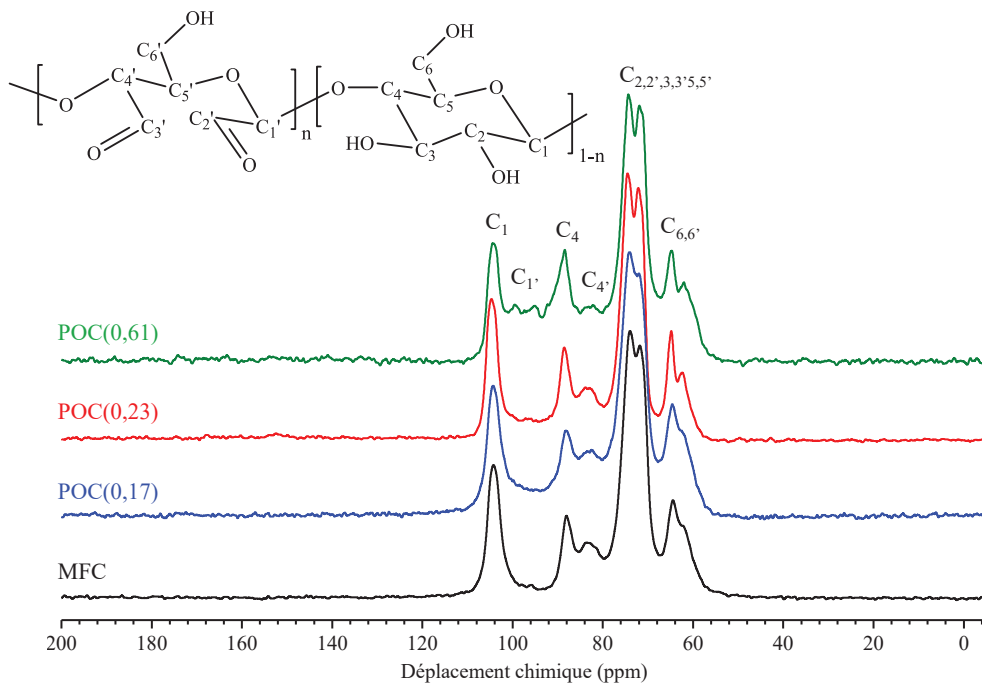


Figure IV. 4 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS des POC avec différents degrés d'oxydation.

Ces signaux ne sont généralement bien visibles que lorsque la valeur de DO est assez élevée,<sup>223</sup> ici à partir de DO=0,61, alors que les POC(0,17) et POC(0,23) présentent des spectres similaires à celui de la cellulose I décrit dans la littérature.<sup>224</sup>

## IV.2. Couplage entre les POC et les polyamines par amination réductrice

Afin de garantir un greffage optimal des polyélectrolytes réactifs sur les POC, nous avons choisi d'effectuer une étude préliminaire pour déterminer les conditions à utiliser pour l'AR. Pour cela, nous avons choisi de fonctionnaliser la cellulose par plusieurs polyamines commerciales en faisant varier certains paramètres comme le solvant, le pH et le DO des POC. Les résultats permettront de mieux appréhender les caractéristiques de la réaction et de mettre au point un protocole de formation de membranes polyélectrolytes. Les résultats discutés dans cette partie concernent la poly(allylamine) (PAH) ainsi que la poly(vinylamine) (PVAm). Les résultats de la caractérisation et des tests de couplage réalisés avec la poly(éthylèneimine) (PEI) et la poly(hexaméthylène biguanide) (PHMB) sont détaillés en Annexe IV. 7 et Annexe IV. 8.

### IV.2.1. Caractérisation des polyamines commerciales

Les polyamines possèdent des propriétés d'ionisation différentes selon qu'il s'agisse de la PAH, de la PVAm-Com, de la PEI ou encore de la PHMB. Comme le poly(éthylèneimine) (PEI), la PVAm est partiellement ionisée sur presque toute la gamme de pH (Figure IV. 5).<sup>225</sup>

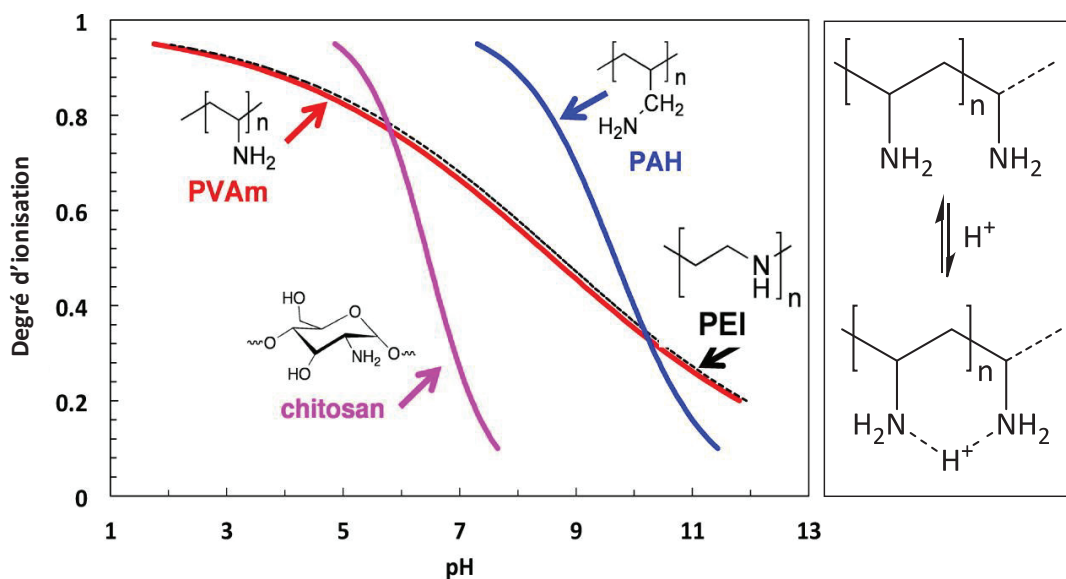


Figure IV. 5 : Comparaison des propriétés d'ionisation des formes basiques de la PVAm, du PEI linéaire, de la PAH et du chitosane. D'après Pelton *et al.*<sup>225</sup>

Cet effet qui est connu sous le nom d'« effet polyélectrolyte » diffère du comportement du PAH, qui présente une ionisation complète sur un intervalle de quelques unités de pH (7-11).<sup>226</sup> Ce contraste, qui est généralement expliqué par la différence de distance minimale entre deux unités amines voisines, joue un rôle important sur la nucléophilie de l'amine en solution aqueuse et donc aussi potentiellement dans sa réactivité en AR (Figure IV. 5).<sup>157,164</sup> Nous avons donc choisi de nous intéresser à la caractérisation des polyamines PAH et PVAm-Com sous leur forme ionisée ( $NH_3^+Cl^-$ ) et non ionisée ( $NH_2$ ).



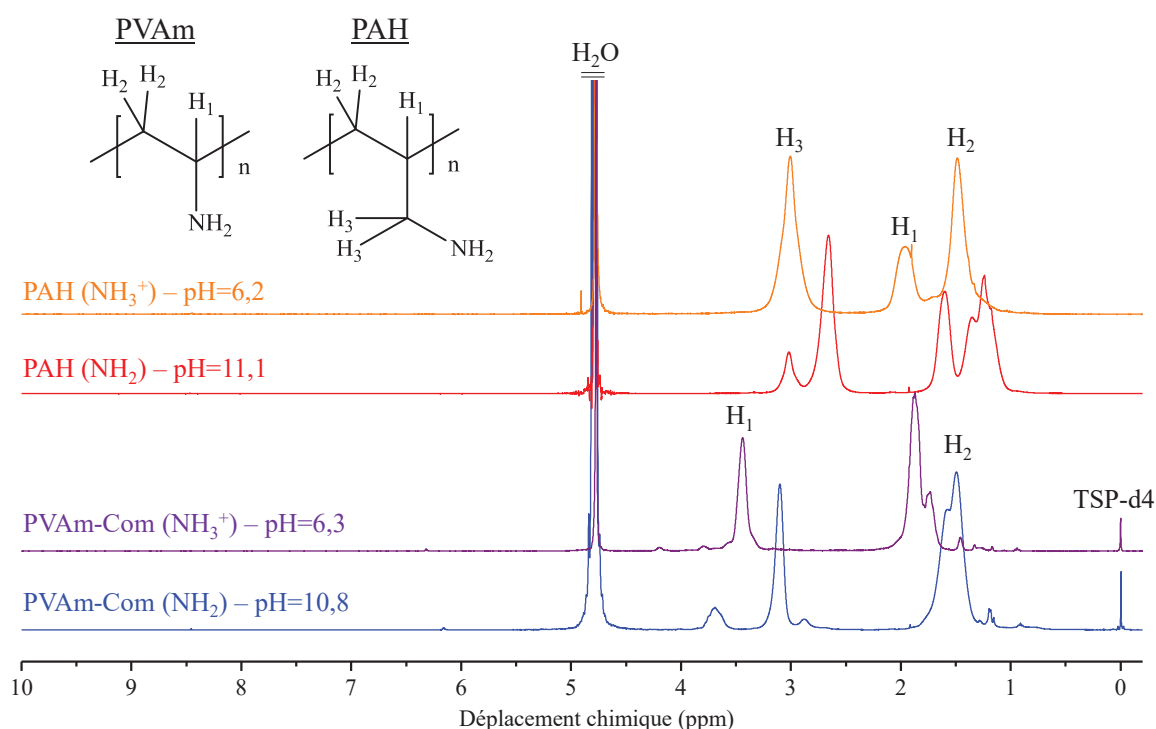
Les caractéristiques des PAH et PVAm-Com utilisées sont détaillées dans le Tableau IV. 2.

**Tableau IV. 2 : Caractéristiques des polyamines commerciales ainsi que leur méthode de purification.**

Polymère	Abréviation	Fournisseur	Purification	F <sub>A</sub> ( <sup>13</sup> C)
Poly(vinylamine hydrochloride)	PVAm-Com	Polyscience	NaOH 5wt.%, 7j, 70°C	0,84
Poly(allylamine hydrochloride)	PAH	Sigma-Aldrich	Dialyse/H <sub>2</sub> O	0,95

IV.2.1.1. Evaluation de la protonation de PAH et PVAm-Com en fonction du pH

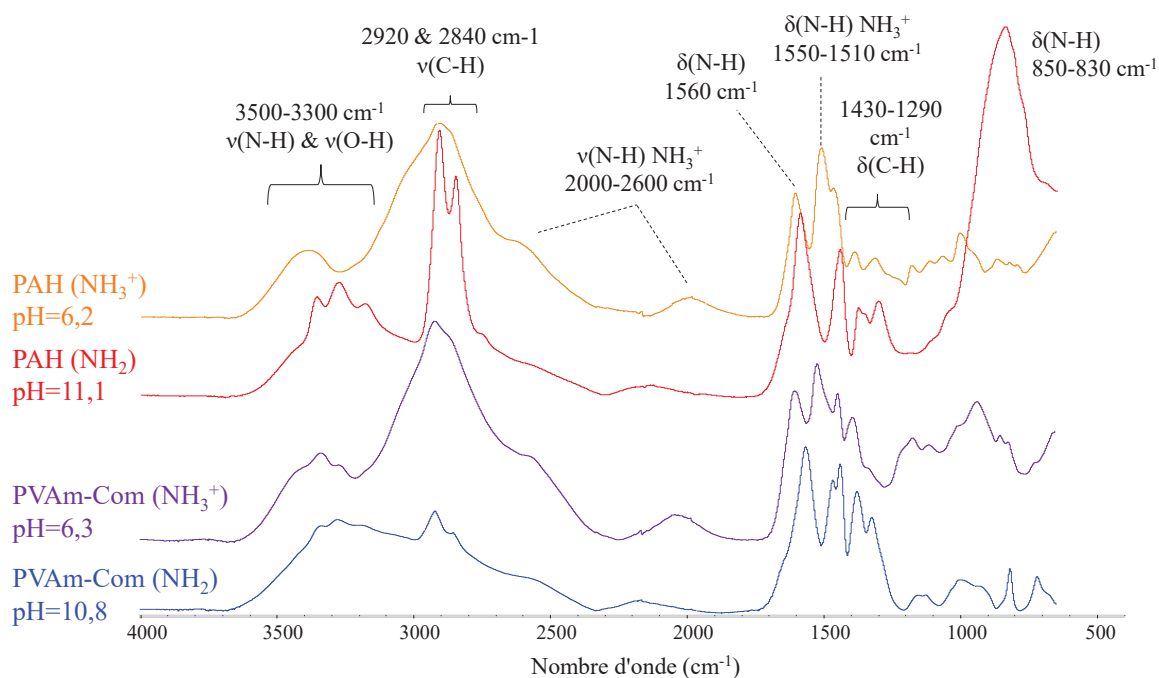
Les solutions de polyamines ont été traitées en milieu acide (pH=2) ou basique (pH=12) avant d'être purifiées par dialyse, lyophilisées et analysées en RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) et FT-IR. La Figure IV. 6 montre l'évolution du signal des spectres RMN <sup>1</sup>H de la PAH et PVAm-Com dans le D<sub>2</sub>O, les valeurs des pH des solutions d'amines étant indiquées pour des concentrations de 50 g.l<sup>-1</sup> dans l'eau.



**Figure IV. 6 : Spectres RMN <sup>1</sup>H des PAH et PVAm-Com après traitement à pH acide ou basique puis purification, lyophilisation et redispersion dans le D<sub>2</sub>O.**

Il est à noter que la protonation des fonctions amines entraîne un déblindage des signaux relatifs aux hydrogènes aliphatiques H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub>. Le PAH (NH<sub>2</sub>) possède un signal persistant à 3,0 ppm qui indique la présence d'un équilibre entre l'amine non protonée et une fraction protonée après un traitement basique.

La protonation des amines est aussi détectée en FT-IR avec l'apparition de bandes d'absorption caractéristiques des ammoniums (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) sur la Figure IV. 7.



**Figure IV. 7 : Spectres FT-IR des polyamines commerciales PAH et PVAm-Com après traitement à pH acide ou basique, purification et lyophilisation.**

En particulier, une nouvelle bande intense attribuée à la déformation de la liaison  $N-H^+$  est observable à  $1550-1510\text{ cm}^{-1}$  en plus de deux bandes plus larges à environ  $2650$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$ , elles aussi issues des vibrations de déformation des liaisons  $N-H^+$ .

Ces analyses montrent que les spectres RMN  $^1H$  et FT-IR des polyamines évoluent en fonction de leur état de protonation et apportent un nouveau niveau de compréhension vis-à-vis de la réactivité des polyamines en milieu aqueux à différents pH.

#### IV.2.2. Réaction d'amination réductrice entre les POC et les polyamines

La principale difficulté rencontrée avec le greffage de la cellulose est l'impossibilité d'utiliser la RMN  $^1H$  pour caractériser les produits de couplage à cause de l'insolubilité de la cellulose dans les solvants usuels. Néanmoins, le greffage des polyamines sur les POC a pu être caractérisé de manière qualitative par RMN  $^{13}C$  CP-MAS, FT-IR, et ATG et quantitativement par un dosage conductimétrique (II.4.11.1, page 98).

##### IV.2.2.1. Couplage entre les POC et la poly(allylamine) par amination réductrice

Les celluloses oxydées à divers degrés ont été fonctionnalisées avec de la poly(allylamine) (PAH) à différents pH afin de déterminer les conditions favorables à la réaction d'AR entre les POC et des polyamines. Les couplages ont été réalisés dans l'eau ou le DMSO avec des rapports molaires en amines sur aldéhydes ( $nNH_2/nC=O$ ) de 2 ou 5. Le Tableau IV. 3 présente les conditions de la réaction ainsi que les valeurs d'IEC des produits calculées à partir des dosages conductimétriques.

**Tableau IV. 3 : Récapitulatif des produits de couplage POC-PAH. L'IEC représente le nombre de moles de fonctions amines dosées par conductimétrie en meq.g<sup>-1</sup> (mmol.g<sup>-1</sup>).**

Produit de couplage	nNH <sub>2</sub> /nC=O	DO POC	Solvant (pH)	IEC dosage (meq.g <sup>-1</sup> )	Rendement massique (%)
POC(0,23)-PAH_2(7)			H <sub>2</sub> O (7)	0,6	63
POC(0,23)-PAH_2(8)			H <sub>2</sub> O (8)	1,2	68
POC(0,23)-PAH_2(9)	2,1	0,23	H <sub>2</sub> O (9)	1,8	80
POC(0,23)-PAH_2(10)			H <sub>2</sub> O (10)	2,0	78
POC(0,23)-PAH_2(11)			H <sub>2</sub> O (11)	2,3	87
POC(0,14)-PAH_5(11)	5,2	0,14	H <sub>2</sub> O (11)	2,7	84
POC(0,17)-PAH_5	4,9	0,17	DMSO	2,8	51
POC(0,06)-PAH_5(11)	5,1	0,06	H <sub>2</sub> O (11)	2,0	73
POC(0,61)-PAH_5(11)	4,9	0,61	H <sub>2</sub> O (11)	4,5	70

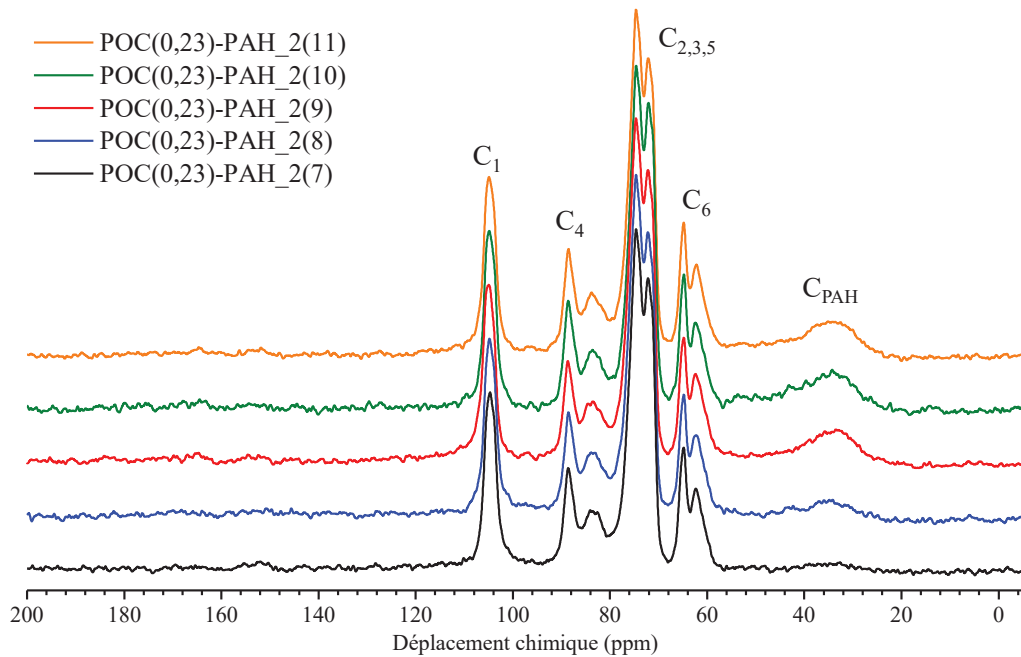
Deux paramètres ont été étudiés dans la suite de cette sous-partie : 1) le solvant (H<sub>2</sub>O ou DMSO) qui influe sur la protonation de l'amine et donc sa nucléophilie, 2) le DO de la POC.

a) Influence du solvant sur le greffage de la PAH

Les résultats présentés dans le Tableau IV. 3 confirment l'influence prépondérante du pH sur la réaction d'AR. En effet, on peut observer que les valeurs d'IEC calculées augmentent avec le pH, indiquant ainsi une augmentation de la fraction massique de PAH greffée avec l'augmentation de la fraction molaire d'amines déprotonées. On observe aussi que les valeurs d'IEC des échantillons POC(0,14)-PAH\_5(11) et POC(0,17)-PAH\_5 (respectivement 2,7 meq.g<sup>-1</sup> et 2,8 meq.g<sup>-1</sup>) sont similaires, ce qui montre que la réaction se fait de manière optimale dans l'eau à pH=11 ou dans un solvant aprotique comme le DMSO. Les PAH étant initialement majoritairement sous la forme NH<sub>2</sub>, l'utilisation du DMSO permet ainsi de conserver le caractère nucléophile des amines en évitant la formation d'éventuels équilibres acido-basiques.

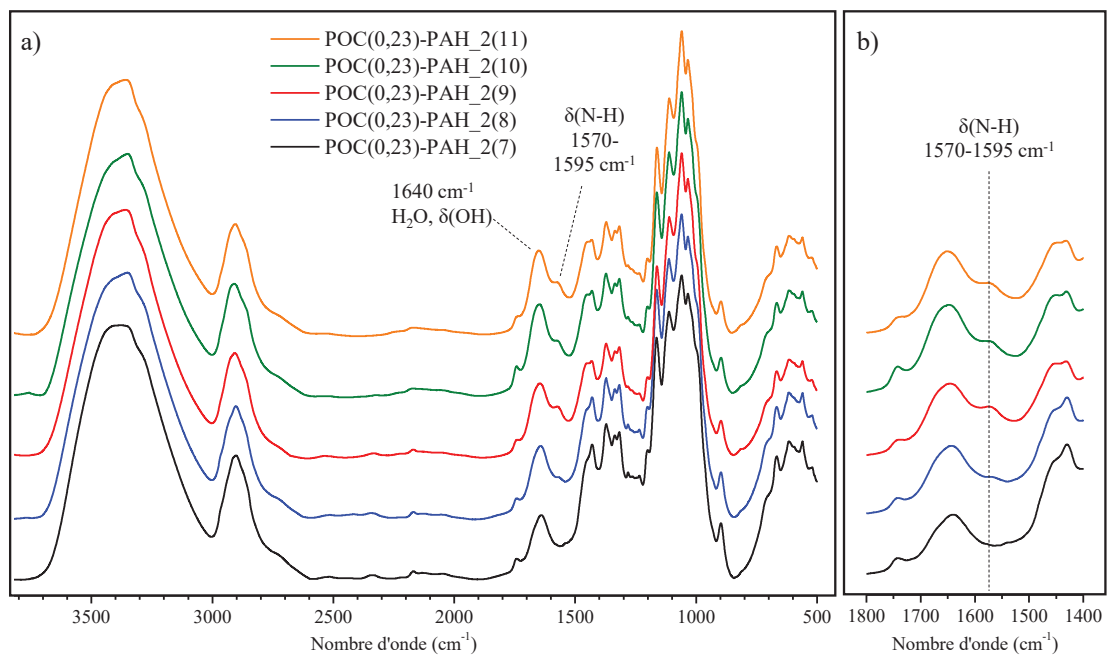
Ces observations sont confirmées par les analyses en RMN <sup>13</sup>C CP-MAS (Figure IV. 8) avec l'apparition d'un nouveau signal à 25-50 ppm attribué aux carbones aliphatiques des PAH greffées sur la cellulose oxydée. Lorsque le pH est neutre (POC(0,23)-PAH\_2(7)) le signal des C<sub>PAH</sub> est à peine visible (IEC=0,6 meq.g<sup>-1</sup>), ce qui indique un faible taux de greffage des polyamines sur les POC.

Au fur et à mesure que le pH augmente, la fraction de fonctions amines déprotonées -NH<sub>2</sub> devient plus importante. Ceci a pour conséquence l'augmentation de l'IEC du matériau, visible en CP-MAS avec l'augmentation de l'intensité du pic à 25-50 ppm. Les valeurs d'IEC obtenues par les dosages conductimétriques données dans le Tableau IV. 3 sont en accord avec ces observations.



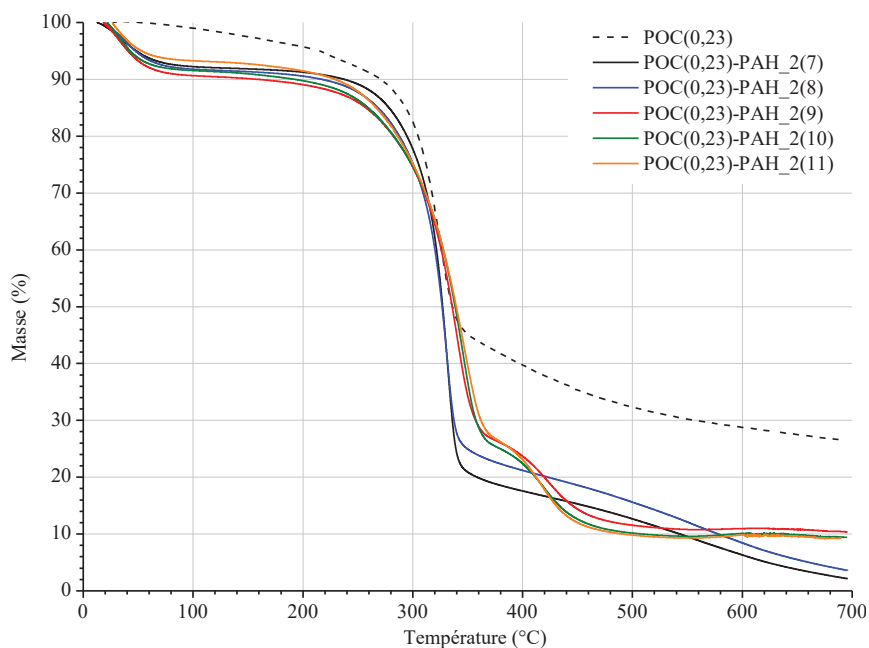
**Figure IV. 8 : Evolution des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS des produits de couplage POC-PAH en fonction du pH de la réaction.**

Cette augmentation est aussi visible sur les spectres FT-IR présentés sur la Figure IV. 9 avec l'apparition d'un nouveau pic à  $1570\text{-}1595\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration de déformation des amines primaires de la PAH.<sup>227</sup> Conformément aux observations réalisées en CP-MAS, l'absence de bandes d'absorption dans cette région, à  $\text{pH}=7$ , indique que le greffage de PAH est faible. Ainsi, une bande d'absorption de faible intensité est visible après réaction à  $\text{pH}=8$  puis à  $\text{pH}=9$  avec une plus forte intensité, qui varie ensuite relativement peu pour les couplages réalisés à  $\text{pH}=10$  et  $11$ .



**Figure IV. 9: Spectres FT-IR des produits de couplage POC-PAH en fonction du pH.**

Les analyses thermogravimétriques ATG des produits POC-PAH sont présentées sur la Figure IV. 10.



**Figure IV. 10 : Thermogrammes des produits de couplage POC-PAH en fonction du pH.**

La perte de masse avant 100°C correspond à l'évaporation d'eau. Elle est faible dans le cas de la POC(0,23) car l'échantillon a été analysé après lyophilisation.

Une dégradation correspondant à la dégradation de la cellulose est visible entre 240 et 400°C pour la POC(0,23) ainsi que pour les produits des couplages effectués à pH=7 et 8. Une seconde perte de masse est observée entre 360 et 460°C (6–8% massiques) pour les produits des couplages effectués à pH=9, 10 et 11. Cette perte de masse correspond à la dégradation du PAH qui intervient dans cette gamme de températures (Annexe IV. 2).

Il est intéressant de noter qu'aussi bien en CP-MAS qu'en FT-IR ou en ATG, l'intensité des signaux des amines semble peu varier pour les produits des réactions effectuées à pH=9, 10 et 11. Ceci suggère qu'une fraction d'amines non protonées dans le polyélectrolyte suffit à permettre un greffage quantitatif de la PAH sur la cellulose oxydée. En effet, à pH=8,8, le pH de la solution est environ égal au pKa de l'amine donc environ ~50% des fonctions sont présentes sous leur forme déprotonée.<sup>226</sup> Ce pourcentage augmente jusqu'à pH = 10~pKa + 1 puis encore pour pH = 11~pKa + 2 où la quasi-totalité des amines est alors sous la forme  $-NH_2$ . À l'inverse, quand pH = 7~pKa - 2, les fonctions amines sont très majoritairement protonées et perdent leur caractère nucléophile, défavorisant ainsi le greffage des PAH sur les POC (Tableau IV. 3).<sup>225</sup>

La caractérisation du produit de couplage entre les PAH ( $NH_2$ ) et les POC dans le DMSO (POC(0,17)-PAH\_5) présente des résultats similaires aux réactions effectuées à pH=11 (Annexe IV. 4), ce qui indique que la réaction d'AR est aussi favorisée dans un solvant aprotique comme le DMSO lorsque les polyamines sont préalablement neutralisées sous leur forme  $-NH_2$ .

b) Influence du DO sur le greffage des PAH

Pour étudier l'influence du DO sur le couplage de la PAH, des aminations réductrices ont été réalisées dans l'eau à pH=11 avec 5 équivalents de fonctions -NH<sub>2</sub> pour des valeurs de DO de 0,06 ; 0,14 et 0,61 (Tableau IV. 3).

Les résultats des caractérisations en RMN <sup>13</sup>C CP-MAS détaillés sur la Figure IV. 11 montrent une très nette augmentation de l'intensité du signal des C<sub>PAH</sub> entre 25 et 55 ppm lorsque le DO augmente. L'épaule le plus déblindé à ~43 ppm correspond au carbone le plus proche de la fonction amine (C<sub>7</sub>) alors que le signal le plus intense à ~33 ppm est attribué aux carbones C<sub>8</sub> et C<sub>9</sub> du squelette carboné, moins déblindés. Un signal dont l'intensité varie avec le DO est observé à 164 ppm et provient d'impuretés résiduelles dans la PAH. Ces attributions sont validées par l'analyse du spectre RMN <sup>13</sup>C de la PAH présenté en Annexe IV. 3. En outre, on observe la présence de plusieurs épaulements qui étaient absents pour les valeurs de DO plus faibles :

- le signal à 57-63 ppm attribué à la formation de groupements CH<sub>2</sub> issues des liaisons CH<sub>2</sub>-N du PAH greffé (C<sub>2'</sub>, C<sub>3'</sub>) ou CH<sub>2</sub>-OH (C<sub>6</sub> et C<sub>6'</sub>).
- le signal à 80-85 ppm correspond aux C<sub>4'</sub> des POC oxydées fonctionnalisées ou non.
- dans la région des 90–100 ppm : disparition des signaux des hémiacétales et apparition d'un nouveau signal attribué aux C<sub>1'</sub> lié aux fonctions amines greffées par AR.<sup>156</sup>

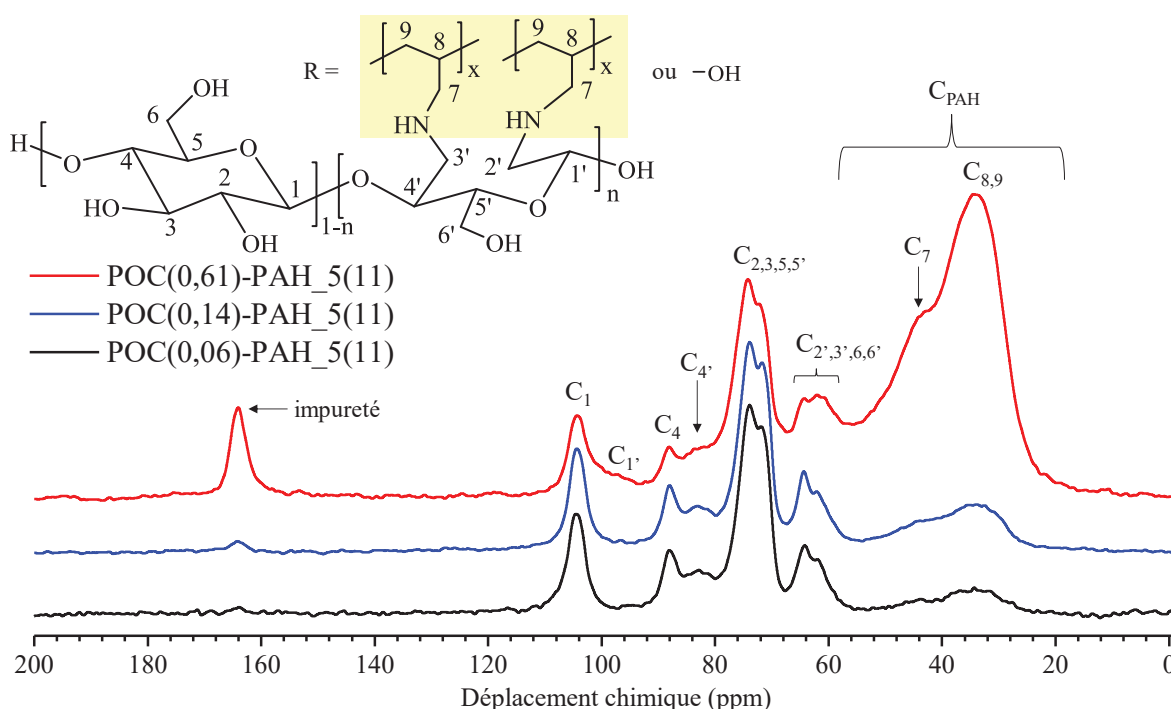


Figure IV. 11: Evolution des spectres RMN <sup>13</sup>C CP-MAS des POC-PAH en fonction du DO.

L'augmentation de la fraction massique en PAH greffée est aussi détectable en spectroscopie FT-IR avec la forte augmentation de l'intensité de la bande de déformation des liaisons N-H à 1570 cm<sup>-1</sup> (Figure IV. 12). L'apparition d'une autre bande est aussi observée à 815 cm<sup>-1</sup> et correspond aussi aux

vibrations de déformation de la liaison N-H, celle-ci étant déjà présente avec une intensité faible pour les greffages POC-PAH précédents (pH=8-11).

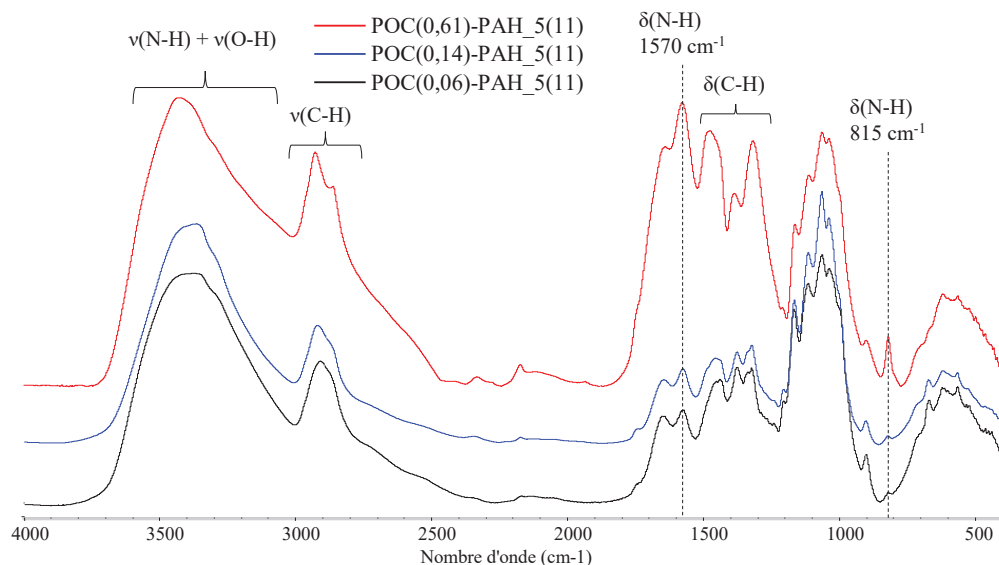


Figure IV. 12 : Evolution des spectres FT-IR des produits de couplage POC-PAH en fonction du DO.

Les bandes d'absorption situées entre 1420 et 1310  $\text{cm}^{-1}$  gagnent aussi en intensité car elles correspondent aux liaisons  $\delta(\text{C-H})$  du squelette carboné des amines. Enfin un large épaulement entre 3300 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  est observé et correspond à la vibration d'élongation de la liaison N-H à laquelle s'ajoute la bande d'absorption des liaisons O-H de la cellulose.

L'analyse thermogravimétrique de la Figure IV. 13 permet de visualiser la perte de masse correspondante aux polyamines couplées aux POC.

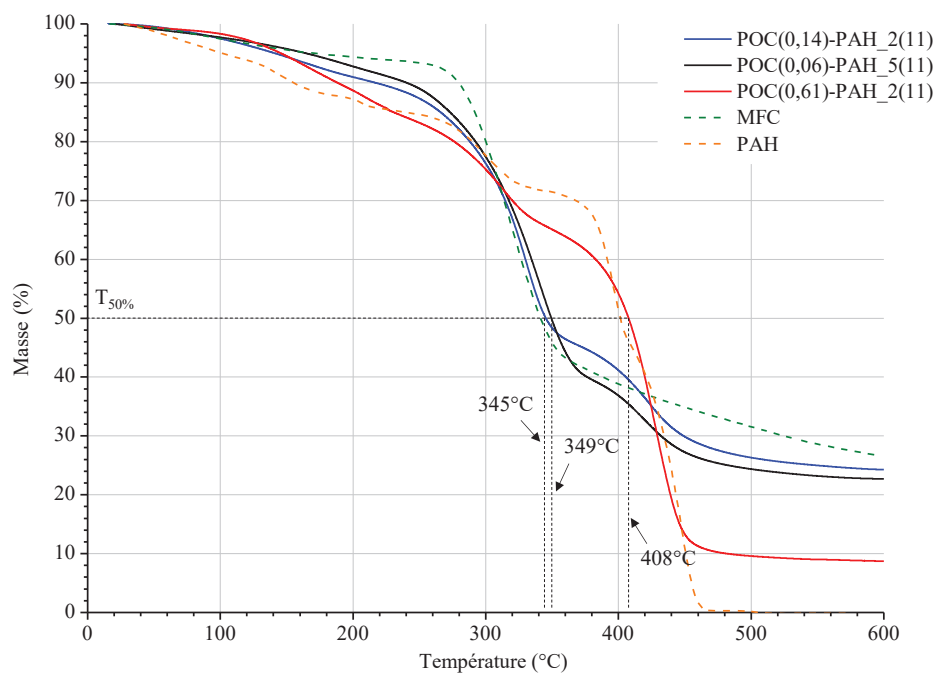


Figure IV. 13 : Thermogrammes des produits de couplage POC-PAH comparés à la PAH et la MFC.

On observe, en plus de la dégradation de la POC à 240-400°C, une perte de masse entre 360 et 460°C correspondant à la dégradation des chaînes PAH. Celle-ci devient de plus en plus importante à mesure que le DO de la POC augmente, indiquant ainsi l'augmentation de l'IEC de l'échantillon. La perte de masse vaut respectivement 15% et 20% pour les produits de DO=0,06 et DO=0,14, et atteint 53% pour celui issu de la POC de DO=0,6. Il n'est malheureusement, pas possible de calculer précisément la fraction massique de PAH introduite à partir de ces valeurs en raison de la dégradation de la PAH en deux étapes, dont une intervient conjointement avec celle de la POC. Enfin, les analyses ATG montrent que les valeurs de  $T_{50\%}$  sont similaires pour les échantillons avec un DO<0,61 (~350°C) alors que la valeur propre à l'échantillon POC(0,61)-PAH\_2(11) est plus élevée ( $T_{50\%}$ =408°C) et comparable à celle de la PAH avec 401°C (Annexe IV. 2).

Ces analyses permettent de conclure qu'augmenter le DO des POC permet de greffer une quantité plus importante de polyamine et donc d'augmenter l'IEC du matériau final. De plus, les valeurs d'IEC obtenues semblent indiquer qu'une quantité non négligeable de PAH peut être greffée même pour une valeur de DO faible (DO=0,06). L'avantage de fonctionnaliser les POC par des polymères réside ainsi dans la possibilité d'immobiliser un grand nombre de charges anioniques ou cationiques en faisant réagir une quantité faible de fonctions aldéhydes avec des amines par un système d'ancrage covalent.

#### IV.2.2.2. Couplage entre les POC et la poly(vinylamine)

Etant donné le caractère polyélectrolyte de la poly(vinylamine) (PVAm) (Figure IV. 5, page 163), il paraît envisageable que sa fonctionnalisation sur la POC soit possible sur une gamme de pH plus large. Une réaction de couplage a donc été réalisée à pH=7 afin d'évaluer si la présence d'une faible fraction de fonctions amines suffit à permettre l'immobilisation de la PVAm sur la POC par AR.

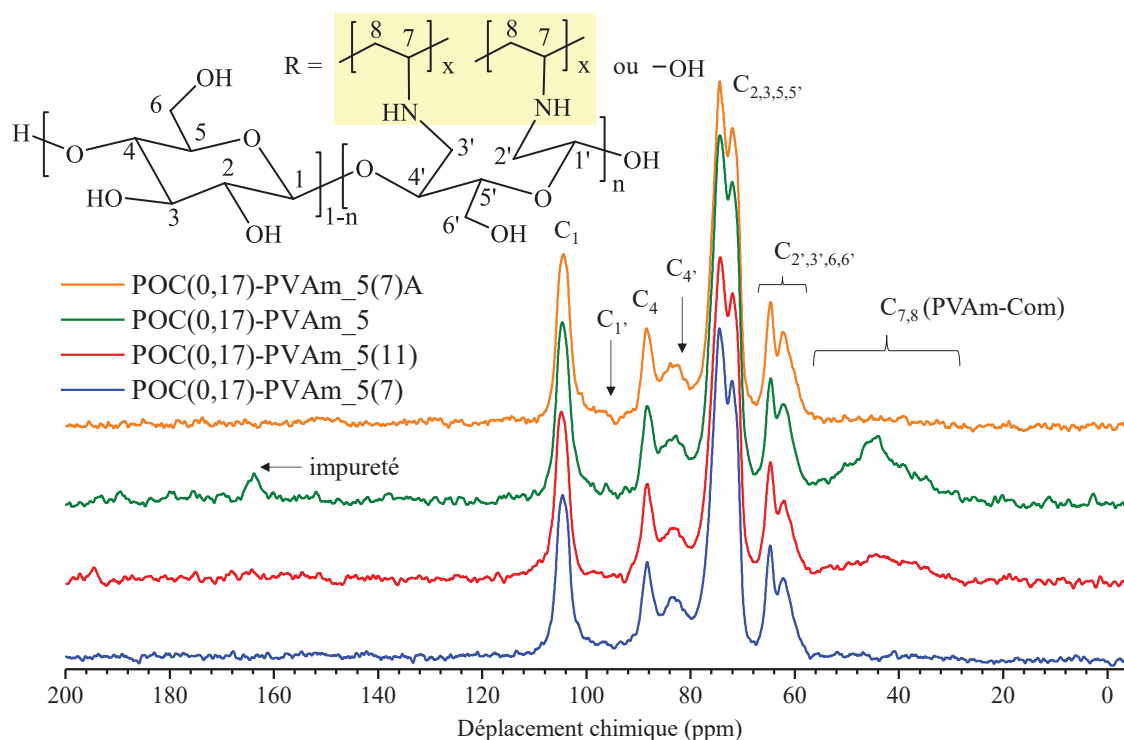
Les réactions de couplage ont été réalisées avec la PVAm-Com sur une série de POC possédant un DO de 0,17, dans l'eau à pH=7 ou 11 ou le DMSO. Les travaux de Guerry *et al.*<sup>164</sup> ont décrit l'AR l'extrémité réductrice de chitooligosaccharide par des alkylamines en utilisant l'aniline comme catalyseur via une étape intermédiaire de transimination. Une expérience a donc été effectuée à pH=7 avec 0,5 équivalents d'aniline afin d'étudier la transposition de cette réaction à notre système. Le Tableau IV. 4 présente les résultats des couplages.

**Tableau IV. 4 : Caractéristiques des couplages entre les POC et la PVAm dans l'eau et le DMSO**

Produit de couplage	DO POC	Solvant (pH)	nNH <sub>2</sub> /nC=O	IEC dosage (meq.g <sup>-1</sup> )	Rendement massique (%)
POC(0,17)-PVAm_5(7)	0,17	H <sub>2</sub> O (7)	4,7	Non dosé	73
POC(0,17)-PVAm_5(11)		H <sub>2</sub> O (11)	4,9	2,3	77
POC(0,17)-PVAm_5		DMSO	4,8	3,6	65
POC(0,17)-PVAm_5(7)A		H <sub>2</sub> O (7)	4,9	Non dosé	74



La Figure IV. 14 présente les analyses des produits de couplage en RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS.

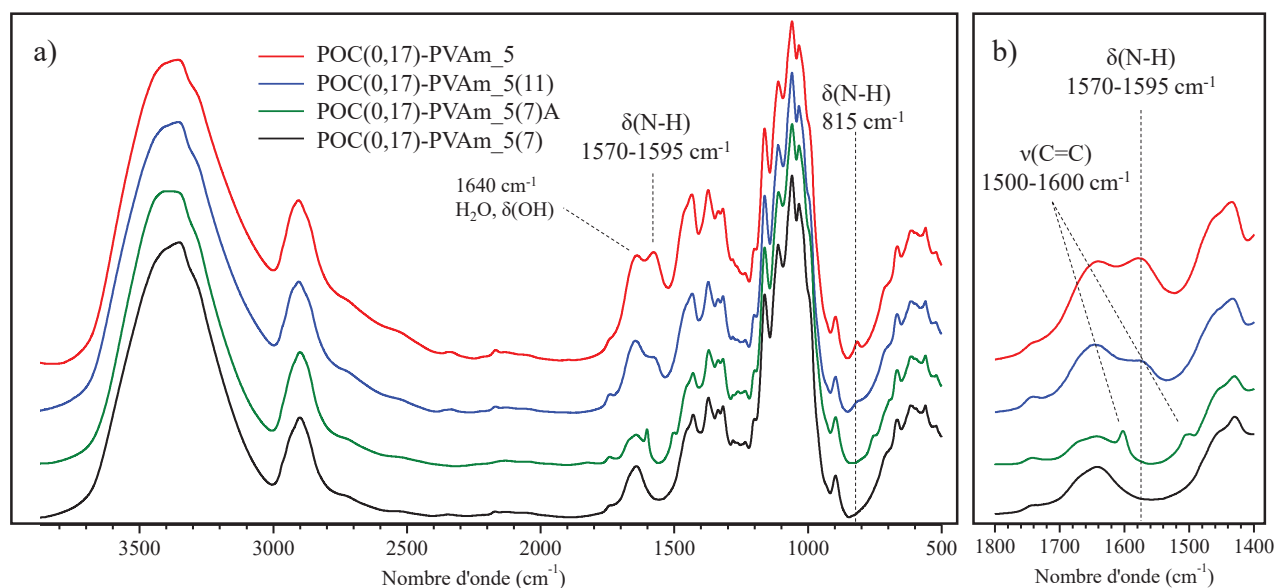


**Figure IV. 14 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS des produits de couplage POC-PVAm.**

On observe des résultats similaires aux expériences réalisés avec la PAH. L'apparition du signal entre 25 et 50 ppm révèle la présence des carbones aliphatiques de la PVAm-Com pour la réaction effectuée à pH=11 et dans le DMSO (POC(0,17)-PVAm5(11) et POC(0,17)-PVAm\_5 respectivement). Ce signal, qui est absent pour le couplage à pH=7, est plus intense pour le produit issu de la synthèse dans le DMSO. L'analyse du produit POC(0,17)-PVAm\_5 a été réalisée à plusieurs vitesses de rotation (10 kHz et 7 kHz) sans effet sur le déplacement chimique du signal à 164 ppm, confirmant qu'il ne s'agit pas d'une bande de rotation. L'analyse de la PVAm-Com (III.2, page 120) a montré que le produit possédait une fraction d'impuretés de type carbonyle que l'on retrouve ici avec un déplacement chimique similaire ( $\delta=163-167$  ppm).

L'analyse des spectres FT-IR (Figure IV. 15) indique aussi le greffage de la PVAm-Com à pH=11 et dans le DMSO, mais pas à pH=7. La fonctionnalisation se traduit par la présence de deux nouvelles bandes liées aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons N-H à  $1570-1595\text{ cm}^{-1}$  et à  $815\text{ cm}^{-1}$  respectivement. L'intensité de la bande d'absorption à  $1570-1595\text{ cm}^{-1}$  est plus importante dans le cas du greffage réalisé dans le DMSO, comme cela avait été observé en CP-MAS (Figure IV. 14) et pour les dosages conductimétriques (Tableau IV. 4). Le spectre FT-IR du produit du couplage effectué à pH=7 avec l'aniline (POC(0,17)-PVAm\_5(7)A) présente quatre nouvelles bandes à 1600, 1500, 755 et  $695\text{ cm}^{-1}$  qui sont caractéristiques des vibrations des liaisons C=C et C-H de l'aniline. L'absence des signaux des amines indique que l'aniline est greffée à la POC dans ces conditions mais pas la PVAm-

com. La transimination recherchée n'a donc pas eu lieu. Le couplage de l'aniline à pH=7 avait déjà été constaté lors de tests de couplage préliminaires détaillés dans l'Annexe III. 13 et l'Annexe III. 14.



**Figure IV. 15. : Spectres FT-IR des produits de couplage POC-PVAm à pH=7 avec et sans aniline, à pH=11 et dans le DMSO**

Les analyses ATG présentées sur les thermogrammes en Annexe IV. 5 confirment le greffage de la PVAm-Com à pH=11 et dans le DMSO avec la présence d'une perte de masse faible située entre 360 et 460°C. Cette dégradation est moins visible que dans le cas des POC-PAH car la majeure partie de la PVAm-Com se dégrade dans la zone entre 220-440°C. La perte de masse est donc majoritairement masquée par la dégradation de la cellulose oxydée dans cet intervalle de températures.

Le greffage covalent de la PVAm-Com sur la POC est donc possible lorsque les conditions de pH sont réunies pour générer une quantité importante de fonctions -NH<sub>2</sub> nucléophiles, soit à pH=11 ou dans un solvant aprotique comme le DMSO. La réaction dans le DMSO est celle qui mène à la valeur d'IEC finale la plus élevée. En outre, les courbes d'ionisations de la PVAm suggéraient qu'une fraction d'amines non protonées à pH=7 pourrait permettre l'AR à pH neutre.<sup>225</sup> Cependant, les tests de couplage effectués n'ont pas permis de valider cette hypothèse car aucune amine n'a été détectée dans ces conditions opératoires. Enfin, l'ajout d'aniline (pK<sub>a</sub>=4,6) comme catalyseur de la réaction à pH=7 mène au greffage covalent de l'aniline sur la POC sans que la réaction ne permette l'introduction de PVAm-com.

#### IV.2.2.3. Conclusion sur le couplage entre les POC et les polyamines commerciales

Les tests de couplage entre les polyamines commerciales PAH, et PVAm-Com, ont permis de démontrer l'effectivité de la réaction d'AR pour fonctionnaliser la surface de la cellulose oxydée par des polycations. Il apparaît que le pH, et donc l'état de protonation de la polyamine, jouent un rôle essentiel dans la formation de l'imine. Même si la littérature indique que la réaction est généralement

catalysée à pH neutre voire légèrement acide<sup>158,227</sup>, l'analyse des résultats obtenus indique que la formation de l'imine est défavorisée lorsque  $\text{pH} \ll \text{pKa}$ . En effet, même dans le cas de la PVAm qui présente un effet polyélectrolyte, la présence d'une faible fraction molaire d'amines nucléophiles à pH 7 ne semble pas permettre un greffage satisfaisant. Seule une amine aromatique (aniline), possédant un pKa faible de 4,6 a pu être introduite à pH neutre, ce qui confirme l'importance de la nucléophilie de l'amine en AR.

Il a aussi été observé que le DO est aussi un paramètre clé permettant de moduler la quantité de polyamines greffées à la surface des nanomatériaux. Les expériences de couplage avec le PAH et la PVAm nous ont permis de déterminer les conditions optimales pour la réaction d'AR : DMSO ou H<sub>2</sub>O à pH=11. Elles pourront ensuite être utilisées pour fonctionnaliser les polyélectrolytes synthétisés à la surface des POC pour, *in fine*, pouvoir former une membrane échangeuse d'ions.

### IV.3. Couplage entre la POC et les polyélectrolytes

A partir des informations obtenues grâce aux réactions de greffage précédentes nous avons pu déterminer les conditions expérimentales pour la fonctionnalisation des POC par les polyélectrolytes réactifs. Dans un premier temps, le greffage de copolymères P(SS-co-VAm) issus de la réaction de Hofmann (III.2.2, page 124) sur les POC dans l'eau a été étudié. Nous avons ensuite évalué la fonctionnalisation des POC par les P(SS-co-BA) : P(SS-co-DADO) et P(SS-co-PDA) (III.3.2, page 144) sur la cellulose oxydée périodate.

#### IV.3.1. Couplage entre les POC et le polyélectrolyte P(SS-co-VAm)

Une expérience test a d'abord été réalisée avec le couplage dans l'eau (pH=11) entre la POC et l'homopolymère PVAm-Hof obtenu après réaction de Hofmann sur le PAA (100% de fonctions AA) (Annexe IV. 6). Des expériences de greffage de P(SS-co-VAm) en faisant varier les fractions molaires en unités amines ( $F_A=0,07-0,51$ ) ont ensuite été réalisées dans l'eau à pH=11. Afin de limiter d'éventuelles interactions électrostatiques avec les groupements sulfonates ( $-\text{SO}_3^-$ ), du chlorure de sodium (NaCl) est ajouté avant la réaction à une concentration de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ .

##### IV.3.1.1. Couplage avec les copolyélectrolyte P(SS-co-VAm)

###### a) Analyses des produits de couplage POC-P(SS-co-VAm)

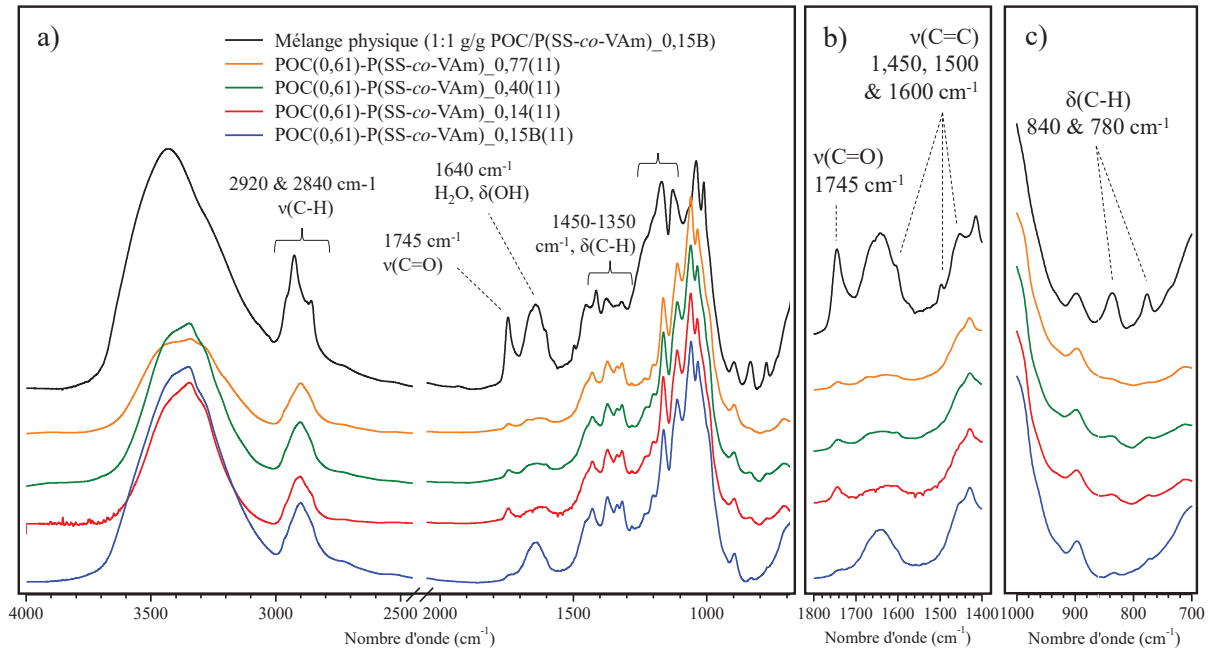
Une sélection d'expériences représentatives des essais réalisés au cours de ce projet est présentée dans le Tableau IV. 5.

**Tableau IV. 5 : Récapitulatif des couplages entre les polyélectrolytes P(SS-co-VAm) et les POC de DO différents dans l'eau (pH=11, NaCl  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ ).**

Produit de couplage	$\frac{n\text{NH}_2}{n\text{C=O}}$	DO POC	$F_A$	Solvant (pH)/sels	$R = \frac{m_f}{m_{\text{POC}}}$	$\frac{m_{\text{réactifs}}}{m_{\text{POC}}}$
POC(0,15)-P(SS-co-VAm)_0,15B(11)	2,0	0,15	0,07	H <sub>2</sub> O (11)/ 1M NaCl	0,70	8,2
POC(0,61)-P(SS-co-VAm)_0,14(11)	1,0		0,14		0,38	6,1
POC(0,61)-P(SS-co-VAm)_0,40(11)	1,1	0,61	0,40		0,37	2,7
POC(0,61)-P(SS-co-VAm)_0,77(11)	1,1		0,58		0,27	1,6

Les spectres FT-IR des produits de couplage obtenus sont présentés sur la Figure IV. 16. Un échantillon de référence noté « mélange physique » a été réalisé en mélangeant un copolyélectrolyte avec de la POC(0,15) à l'état solide, avec un ratio massique de 1:1. Il permet de montrer les régions dans lesquelles des changements d'absorbance peuvent être attendus à savoir : a)  $\nu(\text{C-H})$  à 2920-2840  $\text{cm}^{-1}$ , b)  $\nu(\text{C=C})$  à 1500 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ , c)  $\nu(\text{S-O})$  à 1220 et 1130  $\text{cm}^{-1}$ , d)  $\delta(\text{=C-H})$  à 830 et 770  $\text{cm}^{-1}$ . L'absence des bandes d'absorbance caractéristiques des unités SS du copolyélectrolytes à 1500, 1600, ( $\nu(\text{C=C})$ ) indique à première vue un faible greffage entre les polyélectrolytes et la POC pour toutes les

expériences. Toutefois, deux bandes d'absorption de faibles intensités sont visibles à 840 et 780  $\text{cm}^{-1}$  et correspondent aux vibrations de déformation de la liaison =C-H des aromatiques.



**Figure IV. 16 : Spectres FT-IR (KBr) des produits de couplage entre la POC et les polyélectrolytes aminés après réaction de Hofmann. Réaction réalisée dans l'eau (pH=11, NaCl 1 mol.l<sup>-1</sup>) ou dans le DMSO.**

Ces bandes sont plus intenses pour les couplages avec le copolyélectrolytes POC(0,61)-P(SS-co-VAm)<sub>0,40(11)</sub> ce qui indique que le greffage y est plus important. Étonnement, ces bandes d'absorbance sont moins intenses pour le produit de couplage avec le copolymère le plus riche en fonctions amines (POC(0,61)-P(SS-co-VAm)<sub>0,77(11)</sub>). Les intensités observées sont loin d'être aussi importantes qu'attendues avec le mélange physique et aucun épaulement n'est observé à 1200-1100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{S-O})$ ) ce qui témoigne de la très faible quantité de fonctions SS dans le matériau.

L'absence de signaux en FT-IR est concomitante avec l'obtention de valeurs  $R = \frac{m_{\text{final}}}{m_{\text{POC}}}$  faibles (Tableau IV. 5). Elles traduisent un rendement de la réaction faible puisque s'il y a greffage de polymères sur les POC, ce rapport devrait généralement être supérieur à 1. En effet, il est proche de 1 pour les couplages avec les polyamines ( $R=1,08$  pour POC(0,14)-PVAm-Hof(11) [Annexe IV. 6]). Ici on observe que la valeur de R est de 0,70 dans l'eau pour le couplage avec la POC(0,15) et diminue jusqu'à  $R < 0,40$  avec la POC(0,61). Ceci indique qu'une partie importante de la cellulose initialement introduite a été perdue lors des étapes de purification. On obtient donc  $R_{0,15} > R_{0,61}$  pour les couplages POC-P(SS-co-VAm).

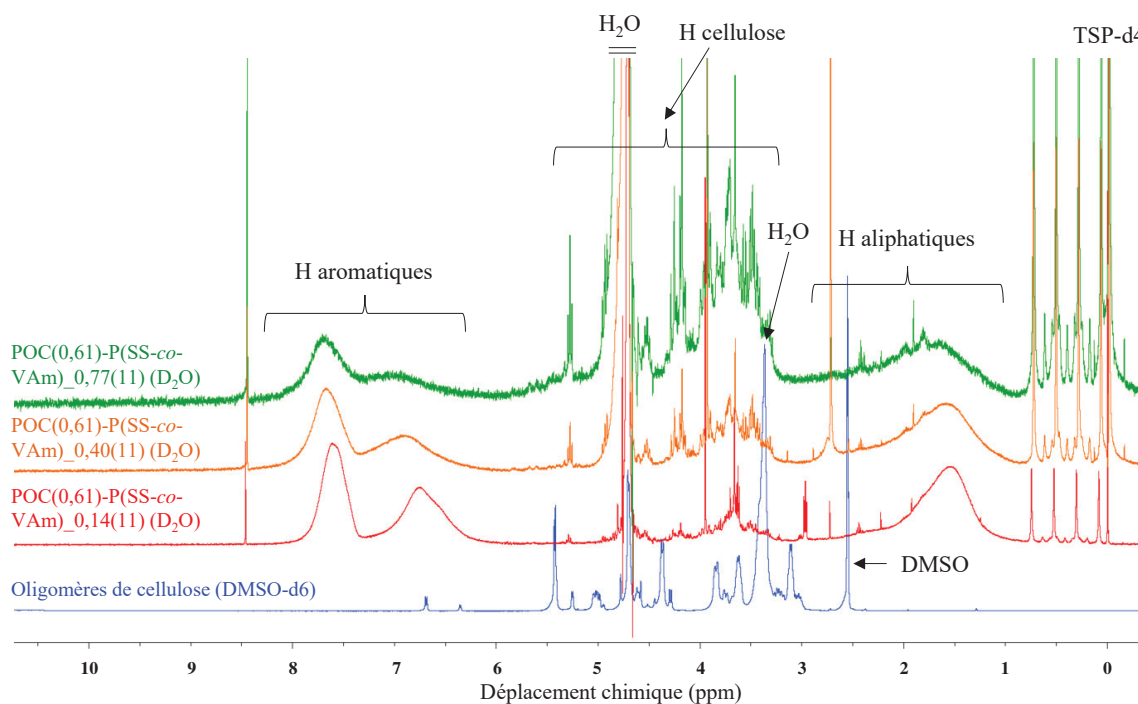
Plusieurs explications peuvent justifier les faibles valeurs de R dans le cas de la POC fortement oxydée (DO=0,61). Premièrement, Potthast *et al.*<sup>153</sup> ont montré qu'elles subissaient une détérioration partielle de leur structure cristalline lors de l'oxydation au périodate, entraînant des ruptures de chaînes pour les DO élevés. De plus, l'AR en milieu basique (pH=11) peut aussi engendrer des réactions de  $\beta$ -

alkoxy-éliminations menant à la dégradation des chaînes de cellulose oxydées en fragments de faibles masses molaires comme indiqué dans la partie I.2.3.4 (p. 61).<sup>154</sup> Dans le cas où cette dégradation a lieu durant la réaction d'AR, des fragments solubles de cellulose devraient donc être visibles par RMN <sup>1</sup>H.

b) Analyse des milieux réactionnels après amination réductrice

L'absence de couplage visible en FT-IR pour les DO=0,15 pourrait s'expliquer par des interactions stériques défavorables entre la faible quantité d'aldéhydes et les unités SS empêchant le contact entre les unités réactives NH<sub>2</sub> et C=O. Cependant cela ne devrait pas être le cas lorsque la fraction molaire d'amines et le DO sont plus élevés (F<sub>A</sub>=0,40 ; 0,58), ce qui suggère que d'autres mécanismes empêchent l'obtention des couplages désirés.

Les valeurs de R obtenues pour les DO=0,61 indiquent que la majorité du produit n'est pas récupéré à l'issue des étapes de purification par centrifugation, ni même par ultracentrifugation (50 000 rpm, 209 000 g). Nous avons analysé les produits solubles dans le milieu après la réaction en RMN <sup>1</sup>H (Figure IV. 17).



**Figure IV. 17 : Spectres RMN <sup>1</sup>H de la phase soluble des milieux réactionnels après AR entre la POC(0,61) et les P(SS-co-VAm) (solvant : D<sub>2</sub>O et DMSO-d<sub>6</sub>).**

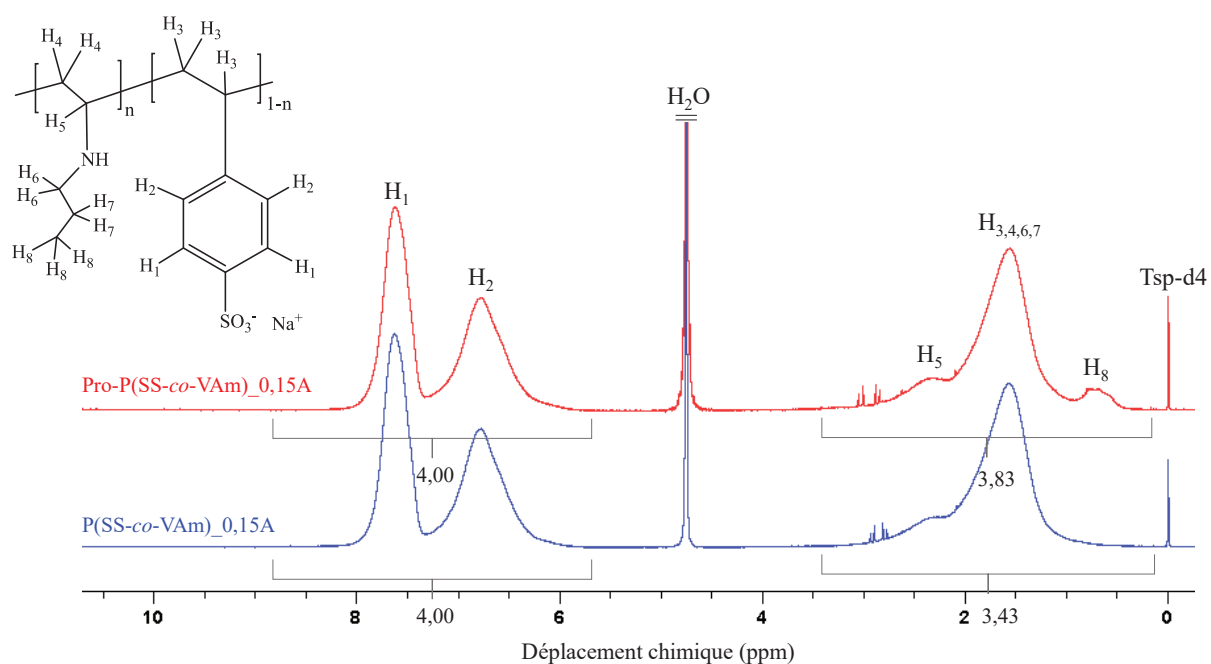
Les spectres RMN <sup>1</sup>H indiquent la présence d'hydrogènes attribués aux polysaccharides solubilisés après la réaction de couplage dans la région de 3-5,5 ppm. L'intensité des signaux de la cellulose augmente avec la fraction molaire en amines dans le polyélectrolyte (F<sub>A</sub>), suggérant que la fraction molaire de cellulose solubilisée dans le milieu réactionnel augmente. Ces résultats, ainsi que les faibles valeurs de R obtenues montrent que la cellulose éventuellement greffée ne peut être collectée lors des étapes de centrifugations du fait de son caractère soluble. Ce type d'observation avait déjà été décrit

précédemment avec la fonctionnalisation de CNCs oxydées par des polymères hydrosolubles possédant des extrémités aminées (Jeffamines).<sup>166</sup> Les auteurs décrivaient la solubilisation des chaînes en surface des structures cristallines fonctionnalisées, ce qui les menait à seulement récupérer les cœurs non oxydés ne contenant pas de polymère à l'issue du greffage.

La dégradation structurelle des POC(0,61) du fait de l'oxydation périodate ou des réactions de  $\beta$ -alkoxy-éliminations à pH basique ainsi que la solubilisation des chaînes et fragments fonctionnalisés par les copolyélectrolytes sont autant de mécanismes qui semblent empêcher le couplage des polyélectrolytes P(SS-co-VAm) avec les CNMs.

c) Réactivité du P(SS-co-VAm) avec un aldéhyde modèle

Afin d'étudier la réactivité de l'amine du copolyélectrolyte synthétisé par la réaction de Hofmann vis-à-vis de l'AR, une expérience de couplage avec le propanal a été réalisée. La réaction a été effectuée en milieu tamponné ( $H_2O/H_3PO_4$  [pH=5,5]) en présence d'un excès de propanal ( $nNH_2/nC=O = 0,15$ ) sur un copolymère P(SS-co-VAm)<sub>0,15A</sub> ( $F_A=0,13$ ). La Figure IV. 18 montre une évolution entre le spectre RMN  $^1H$  du copolymère dans l'eau avant et après la réaction avec le propanal.



**Figure IV. 18 : Spectres RMN  $^1H$  du P(SS-co-VAm)<sub>0,15A</sub> après la réaction avec le propanal dans un tampon phosphate pH=5,5.**

La présence d'un nouveau signal large dans la région de 1-2 ppm indique que le copolymère final Pro-P(SS-co-VAm)<sub>0,15A</sub> possède des signaux aliphatiques qui étaient absents dans le copolyélectrolyte initial. Il est attribué aux  $H_8$  qui sont les moins déblindés du groupement propane. Les hydrogènes  $H_6$  et  $H_7$  sont eux plus déblindés, ce qui implique que leur signal est certainement masqué par le pic des hydrogènes aliphatiques du copolymère. Le copolymère final est obtenu avec un rendement massique de 74% et le calcul des rapports d'intégrales permet d'obtenir la fraction molaire d'unités portant un

groupe propylamine  $F_{PA}$  :  $F_{PA} = [(3,83 - 3,43)/7]/(3,43/3) = 0,05$ , qui peut être comparée au  $F_A=0,13$  dans le polymère avant modification

Cette expérience permet de conclure que le copolyélectrolyte formé par la réaction de Hofmann est réactif vis-à-vis d'un aldéhyde modèle dans des conditions de pH légèrement acides. Ces observations, qui contrastent avec les résultats obtenus pour les POC-PAH et POC-PVAm à pH=7, s'expliquent certainement par le fait que la réaction est effectuée en milieu homogène, avec un excès d'aldéhyde. Ceci a pour effet de favoriser la mise en contact entre les réactifs et de déplacer l'équilibre vers la formation de l'imine.

### IV.3.2. Couplage entre les polyélectrolytes P(SS-co-BA) et la POC

Le pKa des amines des copolymères P(SS-co-BA) peut être ajusté en fonction de la diamine choisie pour la substitution nucléophile sur le précurseur P(SS-co-CMS). Cette sous partie détaillera les expériences de greffage des P(SS-co-DADO) possédant un pKa plus élevé (~9,6) sur les POC de différents DO avant d'étudier la fonctionnalisation par le P(SS-co-PDA) (pKa~6,2).

#### IV.3.2.1. Couplage du P(SS-co-DADO) avec les POC

Les caractéristiques des produits des réactions de couplage sont détaillées dans le Tableau IV. 6. Nous avons souhaité étudier plusieurs paramètres : la fraction molaire en amines ( $F_A$ ), le DO et le solvant de la réaction. Nous avons également regardé la réactivité de la diamine DADO sur la POC, pour évaluer sa réactivité indépendamment de sa présence sur une chaîne polyélectrolyte.

**Tableau IV. 6. : Expériences de couplage entre les polyélectrolytes P(SS-co-DADO) et les POC dans l'eau (pH=11) ou le DMSO.**

Produit de couplage	DO POC	$F_A$ ( $^{13}C$ )	$nNH_2/nC=O$	Solvant (pH)/sels	$R = \frac{m_f}{m_{POC}}$	$\frac{m_{réactifs}}{m_{POC}}$
POC(0,15)-P(SS-co-DADO)_0,25		0,16		DMSO	1,02	2,1
POC(0,15)-P(SS-co-DADO)_0,25(11)	0,15	0,16	1,00	H <sub>2</sub> O (11)/ NaCl 1M	0,89	2,1
POC(0,15)-P(SS-co-DADO)_0,50(11)		0,46			0,95	1,5
POC(0,61)-P(SS-co-DADO)_0,25		0,16	1,00	DMSO	0,99	5,3
POC(0,61)-P(SS-co-DADO)_0,25(11)	0,61	0,16	0,25	H <sub>2</sub> O (11)/ NaCl 1M	0,36 <sup>a)</sup>	2,1
POC(0,61)-P(SS-co-DADO)_0,50(11)		0,46	0,25		0,44	1,5
POC(0,15)-DADO(11)	0,15	-	15	H <sub>2</sub> O (11)	0,72	3,1
POC(0,61)-DADO(11)	0,61	-			0,31 <sup>a),b)</sup>	9,2

<sup>a)</sup> Des tests d'ultracentrifugation (50k rpm, 209 g, 1h) n'ont pas permis de former un culot. Il ne s'agit donc pas d'objets de type CNCs ou NFCs stabilisés en suspension.

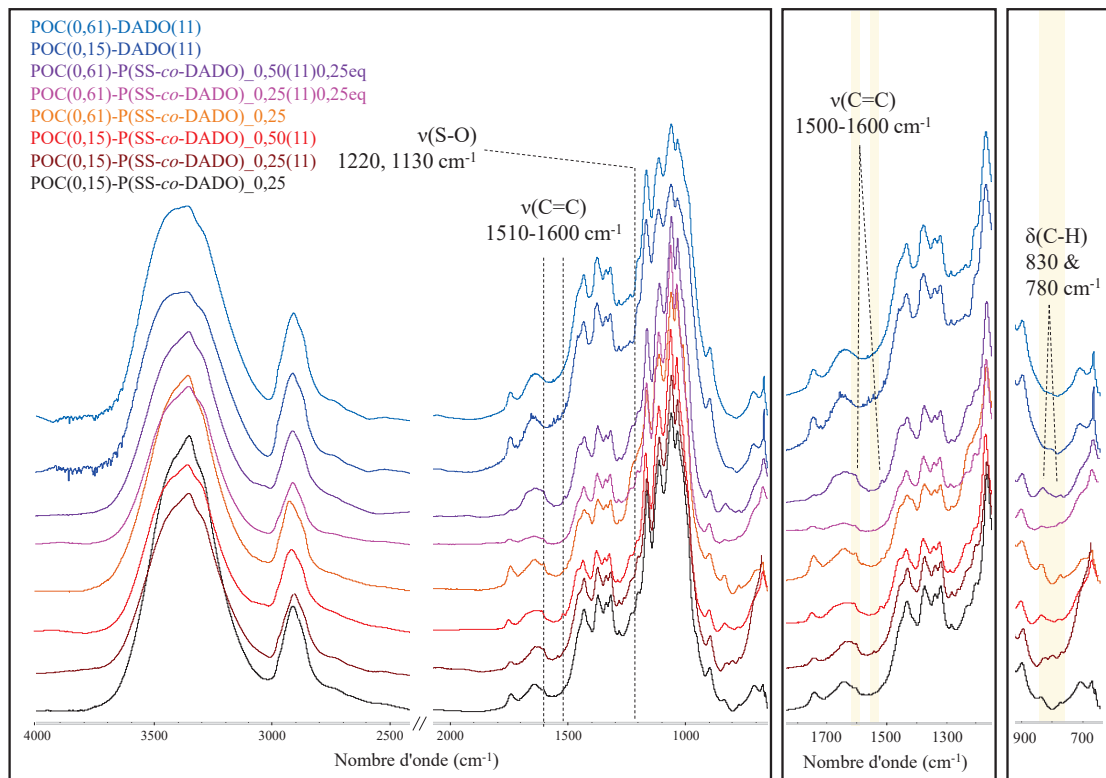
<sup>b)</sup> Aucun produit n'a été récupéré après une dialyse (1 kDa) du milieu réactionnel (1<sup>er</sup> surnageant après centrifugation). Les résidus celluloses formés possèdent donc un bas poids moléculaire.



Comme vu précédemment, R est un indicateur critique dans la compréhension des résultats des couplages car il indique clairement s'il y a eu greffage de chaînes polymères ou si des POC ont été dégradées ou solubilisées durant la fonctionnalisation.

a) Influence de la fraction molaire en amines ( $F_A$ ) dans le polyélectrolyte

Pour les  $DO=0,15$ , l'augmentation de  $F_A$  dans le P(SS-co-DADO) ne semble pas mener à un meilleur couplage car l'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques du copolyélectrolyte ( $\nu(C=C)$  et  $\delta(C-H)$  à 1510, 1600, 840 et 780  $cm^{-1}$ ) n'est pas clairement observée (Figure IV. 19).



**Figure IV. 19 : Spectres FT-IR des produits de couplage entre les P(SS-co-DADO) (ou DADO) et la POC(0,15) et POC(0,61).**

On n'observe pas d'augmentation significative de R lorsque la fraction massique en amines augmente de  $F_A=0,16$  (POC(0,15)-P(SS-co-DADO)\_0,25(11) et  $[R=0,89]$ ) à  $F_A=0,46$  (POC(0,15)-P(SS-co-DADO)\_0,50(11),  $[R=0,95]$ ). De plus, il n'y a pas d'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption des groupements aromatiques en FT-IR, ce qui suggère que l'utilisation d'un copolyélectrolyte plus riche en fonctions amines ne permet pas de greffer significativement plus de P(SS-co-DADO) sur les POC(0,15).

Dans le cas des produits réalisés avec  $nNH_2/nC=O = 0,25eq$  ( $DO=0,61$ ), le produit avec le  $F_A$  le plus élevée ( $F_A=0,46$ ) possède un  $R=0,44$  supérieur à  $R=0,37$  ( $F_A=0,16$ ). De plus, le spectre FT-IR du POC(0,61)-P(SS-co-DADO)\_0,50(11) possède des bandes d'absorption caractéristiques légèrement plus intenses, ce qui suggère qu'une plus grande quantité de copolyélectrolytes a été greffée.

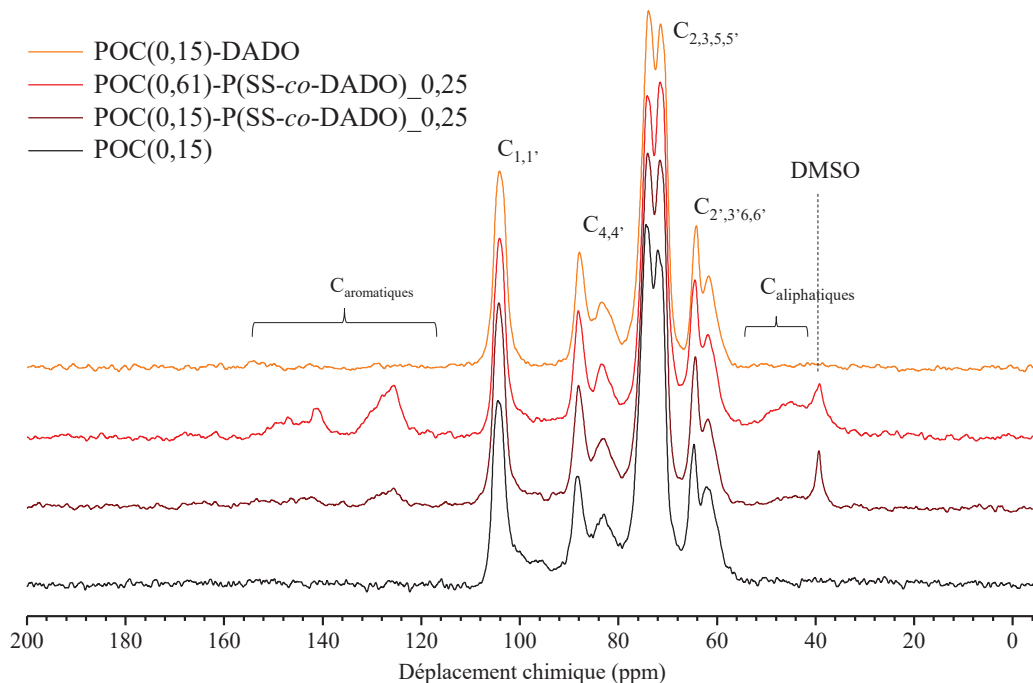
b) Influence du solvant

Les valeurs de R dans le DMSO sont proches de 1 ce qui suggère que la majeure partie des POC initialement introduites dans le milieu ont pu être récupérées à l'issue de la purification. Dans l'eau, on observe que les valeurs de R diminuent considérablement lorsque la POC(0,61) est utilisée, confirmant les observations précédentes avec les produits de couplage POC-P(SS-co-VAm). On obtient donc :  $R_{\text{DMSO}} \geq R_{\text{H}_2\text{O}(\text{DO}=0,15)} > R_{\text{H}_2\text{O}(\text{DO}=0,61)}$ . Ces résultats confirment le rôle du pH basique dans la dégradation de la cellulose oxydée lorsque le DO est suffisamment élevé.<sup>154</sup>

c) Influence du DO

La présence des bandes d'absorption liées aux vibrations  $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\delta(\text{C}-\text{H})$  à 1510, 1600, 840 et 780  $\text{cm}^{-1}$  indique un greffage faible des copolyélectrolytes pour les DO=0,15 ( $\text{H}_2\text{O}$  ou DMSO) et DO=0,61 dans le DMSO (Figure IV-19). On observe aussi un épaulement dans la région des 1200-1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la bande d'absorption des fonctions  $-\text{SO}_3^-$  qui est le plus intense pour le produit de couplage POC(0,61)-P(SS-co-DADO)\_0,25. Ceci est en accord avec la valeur élevée de R (0,99), pour ce produit qui indique un greffage plus important sur la POC(0,61) que sur la POC(0,15) dans le DMSO, avec une perte plus faible de produit. La diminution des valeurs de R dans l'eau (0,36 et 0,44) montre l'effet négatif du DO sur le rendement et suggère une dégradation des POC à pH basique.

Les RMN  $^{13}\text{C}$  du solide POC-P(SS-co-DADO) (DMSO) ainsi que des POC non modifiées sont détaillées sur la Figure IV. 20.



**Figure IV. 20 : Spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS des POC-P(SS-co-DADO) et POC-DADO.**

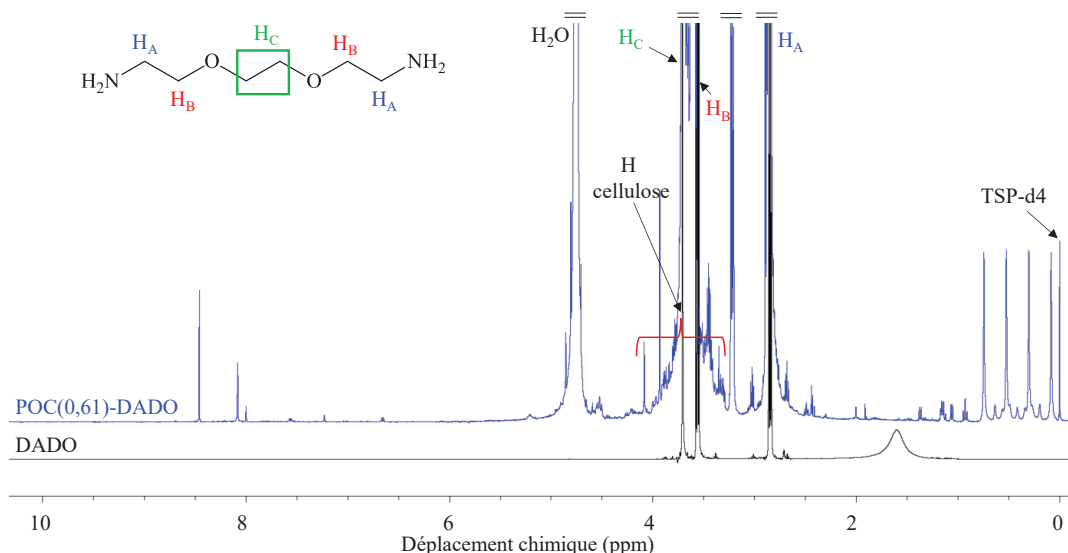
Le greffage des P(SS-co-DADO) dans le DMSO est confirmé avec l'apparition des signaux attribués aux carbones aliphatiques et aromatiques du copolymère dans la région de 35-55 ppm puis à 125-155 ppm respectivement. L'augmentation de l'intensité de ces signaux d'intérêt avec le DO confirme les

observations réalisées en FT-IR et indiquent un couplage d'une plus grande quantité de polyélectrolyte pour DO=0,61 que pour DO=0,15.

Les couplages qui ont été réalisés directement avec la diamine DADO [POC(0,15)-DADO et POC(0,61)-DADO] ne montrent aucun nouveau pic en FT-IR, ce qui confirme l'absence de couplage. La même observation a été faite en CP-MAS [POC(0,15)-DADO(11)], le spectre du POC(0,61)-DADO(11) n'ayant pas pu être obtenu par manque de produit final (R=0,31). L'absence de DADO dans les analyses, combinée aux faibles valeurs de R indiquent qu'une dégradation de la cellulose est bien à l'œuvre dans l'eau à pH=11. Il peut s'agir de  $\beta$ -élimination ou de solubilisation des chaînes sur le même modèle de ce qui a été observé avec les P(SS-co-VAm).

d) Analyse du milieu réactionnel après amination réductrice

Afin de vérifier cette hypothèse, le premier surnageant de la centrifugation (milieu réactionnel) a été récupéré et lyophilisé avant d'être analysé en RMN  $^1\text{H}$  (Figure IV. 21).



**Figure IV. 21 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la phase soluble des milieux réactionnels après réaction de couplage entre la POC(0,61) et le DADO à pH=11 (solvant :  $\text{D}_2\text{O}$ ).**

On peut observer la présence attendue d'hydrogènes liés à l'amine DADO  $\text{H}_\text{A}$ ,  $\text{H}_\text{B}$  et  $\text{H}_\text{C}$  à 2,85 ppm, 3,60 ppm et 3,70 ppm respectivement. L'amine ayant été ajoutée en large excès (15 eq/C=O), la forte intensité des pics de la DADO masque un massif entre 3 et 4 ppm attribué aux H de la fraction soluble des fragments de POC dans le milieu réactionnel. Le pic à 3,23 ppm correspond à un signal du DADO couplé à la cellulose.<sup>169</sup> Ceci indique que des fragments de cellulose solubilisés sont présents dans le milieu réactionnel et pourrait expliquer l'absence de couplage en FT-IR ainsi que le rendement massique faible pour le cas du couplage POC(0,61)-DADO(11).

IV.3.2.2. Couplages POC-P(SS-co-PDA)

La PDA possédant un  $\text{pK}_\text{a}_2$  de 6,2, les amines du copolyélectrolytes P(SS-co-PDA) sont supposées majoritairement déprotonées à pH neutre. Le couplage entre la POC et le PPDA a donc été réalisé à

pH=7 afin de déterminer si l'approche initiale, visant à modifier la nature de l'amine pendante afin de changer le pH de couplage, est validée. Le Tableau IV. 7 présente les résultats des expériences d'AR entre le P(SS-co-PDA) et les POC(0,15) et POC(0,61). Nous avons à nouveau étudié plusieurs paramètres :  $F_A$ , le DO et le solvant de la réaction, et nous avons également regardé la réactivité de la diamine PDA sur la POC, pour évaluer sa réactivité indépendamment de sa présence sur une chaîne polyélectrolyte

Tableau IV. 7: Expériences de couplages entre les polyélectrolytes P(SS-co-PDA) (ou PDA) et les POC.

Produit de couplage	DO POC	$F_A$ ( $^{13}C$ )	$nNH_2/nC=O$	Solvant (pH)	$R = \frac{m_f}{m_{POC}}$	$\frac{m_{réactifs}}{m_{POC}}$
POC(0,15)-P(SS-co-PDA)_0,25	0,15	0,19	1,00	DMSO	0,90	2,1
POC(0,15)-P(SS-co-PDA)_0,25(7)1			1,00	H <sub>2</sub> O (7)	0,84	2,1
POC(0,15)-P(SS-co-PDA)_0,25(7)5			5,00		0,75	6,4
POC(0,61)-P(SS-co-PDA)_0,25(7)			1,00		0,37	5,3
POC(0,15)-PDA(7)	0,15	-	20		0,92	3,0
POC(0,61)-PDA(7)	0,61	-	20		0,85	9,3

On observe dans Tableau IV. 7 que R est encore une fois plus élevé lorsque la réaction de couplage est réalisée dans le DMSO et plus faible lorsque le DO utilisé est DO=0,61. Cette fois, la dégradation des POC(0,61) à pH basique est écartée à pH=7 et il semble plus probable que le rendement faible soit lié à une solubilisation des chaînes de cellulose fonctionnalisées.<sup>166</sup>

Les résultats des caractérisations FT-IR sont détaillés sur la Figure IV. 22.

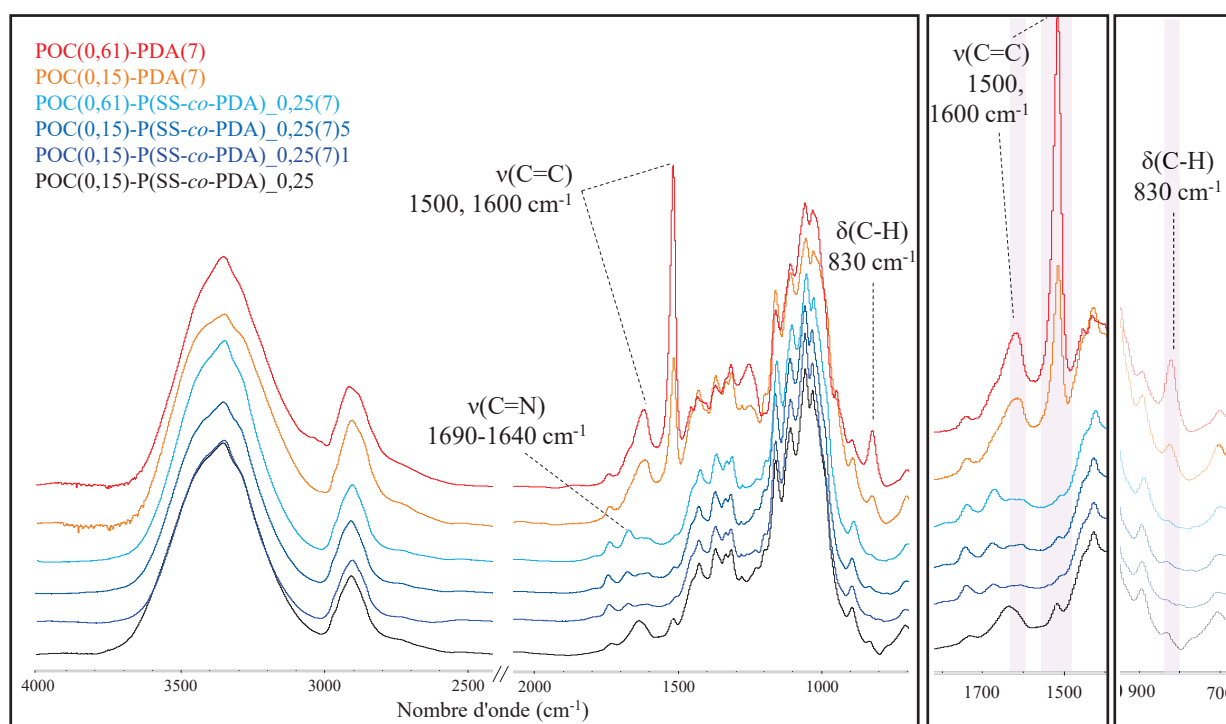


Figure IV. 22 : Spectres FT-IR des produits de couplage entre les P(SS-co-PDA) et les POC.

Les bandes d'absorption caractéristiques des unités PSS du copolyélectrolyte sont présentes à 1500 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'à 830 et 780  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont plus intenses pour le spectre du produit réalisé dans le DMSO (POC(0,15)-P(SS-co-PDA)<sub>0,25</sub>), ce qui confirme, conjointement avec le R élevé, qu'il contient une quantité supérieure de P(SS-co-PDA). Les valeurs de R inférieures à 1, indiquent qu'aucun gain de masse n'est obtenu. Le copolymère n'a donc pas été greffé en quantité importante sur les POC.

La diminution de R pour le DO=0,61 (POC(0,61)-P(SS-co-PDA)<sub>0,25</sub>(7)) indique une perte de masse importante. Celle-ci est certainement causée par la solubilisation des chaînes polymères plutôt que par des réactions de  $\beta$ -élimination puisque la réaction se fait à pH neutre. En effet, les spectres FT-IR des POC(0,15)-PDA(7) et POC(0,61)-PDA(7) sur la Figure IV. 22 montrent des bandes d'absorption intenses dans la zone des groupes aromatiques, ce qui indique que le greffage de la PDA est bien réalisé à pH=7. Il n'y a donc pas de réactions de  $\beta$ -élimination dans ces conditions.

Les spectres des autres produits de couplage effectués dans l'eau à pH=7 possèdent une nouvelle bande d'absorption à 1670  $\text{cm}^{-1}$  qui n'avait jusqu'alors pas été observée. Les bandes dans cette région sont généralement attribuées aux vibrations des fonctions imines ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ) qui pourraient provenir d'une réduction incomplète après ajout du  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ . Il semble cependant peu probable que de tels groupements soient visibles en FT-IR alors qu'il est difficile de discerner les bandes d'absorption des groupes aromatiques, pourtant sensées être beaucoup plus nombreuses car constituant 75% du P(SS-co-PDA).

La Figure IV. 23 présente les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS des différents produits des couplages entre la POC(0,15) et POC(0,61) et le P(SS-co-PDA)<sub>0,25</sub> dans le DMSO, ainsi qu'avec le PDA à pH=7

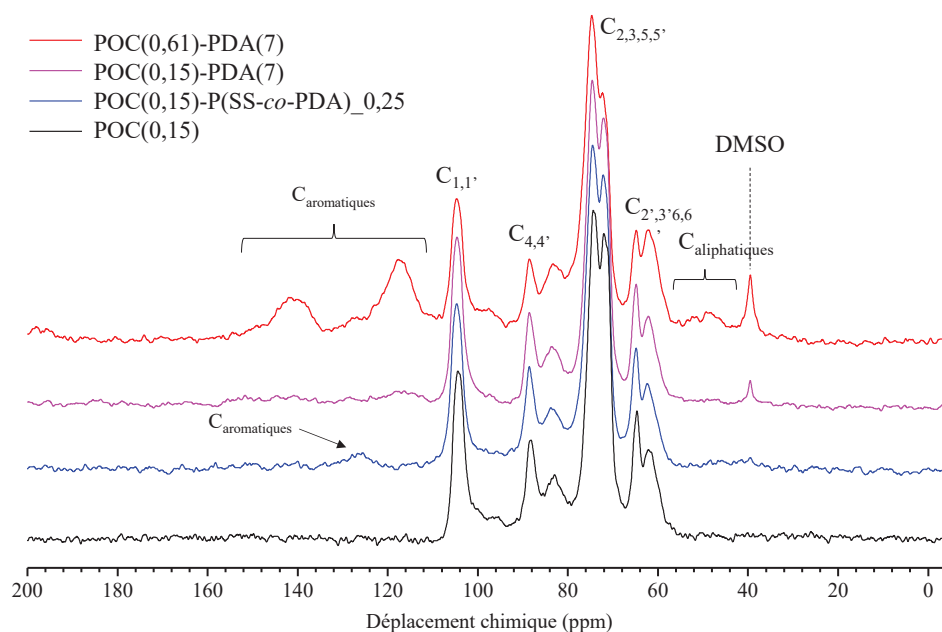


Figure IV. 23 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS des produits du couplage entre la POC(0,15) et le P(SS-co-PDA)<sub>0,25</sub> dans le DMSO, ou le PDA dans l'eau (pH=7).

On observe deux nouveaux signaux de faibles intensités situés à 30-55 ppm ainsi qu'à 120-140 ppm pour le POC(0,15)-P(SS-co-PDA)<sub>0,25</sub>(7). Ils correspondent respectivement aux carbones aliphatiques et aromatiques des chaînes polymères couplées à la POC. En outre, les spectres indiquent la présence de signaux des carbones aromatiques à 108-155 ppm avec une intensité faible pour le POC(0,15)-PDA et une intensité plus forte pour le POC(0,61)-PDA. Le pic à 39 ppm est attribué à la présence de DMSO provenant des étapes de purification par centrifugation/lavages. Ces observations confirment les conclusions précédemment obtenues avec l'analyse des spectres FT-IR.

La quantité de copolyélectrolytes P(SS-co-BA) greffés n'a pas pu être mesurée par faute de temps. Pour cela, un dosage conductimétrique ou pH-métrique des fonctions sulfonates pourrait être mis au point. La RMN du solide pourrait aussi être utilisée à cette fin avec le développement d'une méthode adaptée, sur la base des travaux réalisés par Julien Leguy<sup>156</sup> (CERMAV) sur la quantification du DO par CP-MAS.

### IV.3.3. Conclusion sur le couplage de polyélectrolytes réactifs

Nous souhaitons initialement fonctionnaliser des copolyélectrolytes possédant une faible fraction massique de fonctions réactives ( $F_A$ ) par AR dans l'eau sur des POC possédant un DO~0,20. Ceci avait pour but d'obtenir un produit de couplage possédant une IEC élevée avec : a) une fraction molaire élevée de fonctions SS ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) ; b) un DO < 0,3 afin de conserver une oxydation de surface pour garantir l'intégrité cristalline des nanocellulose.

L'analyse des spectres FT-IR et les valeurs de R obtenues ont indiqué que le greffage des P(SS-co-VAm) sur les POC n'avait pas eu lieu dans les conditions utilisées ( $\text{H}_2\text{O}$ , pH=11, NaCl 1mol.l<sup>-1</sup>). En outre, des masses finales de produit faibles (R) ont été obtenues pour les fonctionnalisations sur la POC(0,61). Elles sont notamment liées à l'existence de réactions de  $\beta$ -alcoxy élimination à pH=11 ainsi qu'à la solubilisation des chaînes de surface fonctionnalisées par les polyélectrolytes, détectée par RMN <sup>1</sup>H.

Les greffages des P(SS-co-BA) dans l'eau ont aussi indiqué l'absence de signaux caractéristiques de copolyélectrolytes en FT-IR. Les mêmes réactions de dégradation ont été observées pour les DO=0,61 à pH=11 (P(SS-co-DADO)), comme à pH=7 (P(SS-co-PDA)), suggérant que les mêmes processus de dégradation sont à l'œuvre. Les tests de fonctionnalisation des POC avec les diamines (POC-PDA(7) et POC-DADO(11)) n'ont pas montré le greffage du DADO à pH=11 alors que la PDA a été couplée à pH=7. Cela confirme que le pH basique de la solution joue un rôle important dans l'éventuelle dégradation des chaînes oxydées périodate.

Ce type de mécanisme n'a cependant pas été observé lors des couplages des polyamines PAH et PVAm-Com sur les POC, pour les mêmes conditions opératoires. Il est possible que la formation d'un réseau de polyélectrolytes réticulé par les microfibrilles empêche la dégradation et donc la solubilisation d'un nombre important de fragments cellulosiques. Ce type de comportement est

certainement permis par la densité supérieure en amines par rapport aux P(SS-co-VAm) et P(SS-co-BA), ainsi qu'à l'absence de fonctions PSS. Ces dernières peuvent induire des répulsions entre les chaînes copolymères via les groupements anioniques  $\text{SO}_3^-$ , ainsi qu'une meilleure solubilisation des fragments greffés dans l'eau.

L'utilisation du DMSO comme solvant de la réaction semble aussi permettre d'éviter ces phénomènes de dégradation et de solubilisation. Cependant, cette alternative s'accorde mal avec notre procédé de formation de membranes par évaporation de solvant du fait du haut point d'ébullition du DMSO (190°C). Il est encore nécessaire d'optimiser la réactivité de l'AR afin de pouvoir fonctionnaliser une quantité plus importante de polyélectrolytes réactifs sur les POC.

# Chapitre V : Formation de membranes électrolytes POC-XX





## V. Formation de membranes électrolytes

Le but premier de cette thèse étant la formation de membranes polyélectrolytes à base de nanocellulose, nous avons choisi de développer le procédé de mise en œuvre avec un polyélectrolyte dont le greffage sur la POC a été démontré précédemment. Des premiers tests avec des POC-PAH (Annexe V. 1) n'ayant pas donné de résultats satisfaisants, d'autres expériences de formation de membranes ont été réalisées avec le Xelorex (PVAm-XX), dont la caractérisation est détaillée dans le chapitre III.2 (page 120) et qui possède notamment une masse molaire plus élevée.

Les membranes polyélectrolytes ont été réalisées par une évaporation lente du milieu réactionnel après l'amination réductrice (AR) entre la POC et la polyamine. Elles ont ensuite été acidifiées et lavées selon la méthode décrite par Gadim *et al.*<sup>86</sup>

### V.1. Caractérisations de membranes POC-XX

Les membranes polyélectrolytes ont été réalisées par AR suivie d'une évaporation de solvant en utilisant du Xelorex F3000 (BASF), un copolymère de poly(vinylamine)-poly(acide acrylique)-poly(N-vinylformamide) (35/30/35 en mole). Le Xelorex a préalablement été hydrolysé en milieu basique (NaOH à 5% massique, 1,25 mol.l<sup>-1</sup>) afin de convertir les unités NVF en vinylamines. La quantité de Xelorex introduite est caractérisée par sa fraction massique initiale ( $W_{XX}$ ) qui varie entre 0 et 85%. Des membranes transparentes ont été obtenues après évaporation (Annexe V. 2) et ont ensuite été lavées et acidifiées (pH=3) afin d'obtenir le PVAm-XX greffé sous sa forme protonée ( $NH_3^+.Cl^-$  et COOH). Les membranes POC(0,15)-XX formées possèdent une épaisseur de 40-60  $\mu m$  correspondant à la valeur de 50  $\mu m$  désirée.

**Tableau V. 1 : Membranes POC-XX réalisées dans l'eau à pH=11 puis évaporées à pression et température ambiantes.**

Membrane	Fraction massique initiale en XX introduite ( $W_{XX}$ )	DO POC
POC	0	0,15
XX	1,00	-
MFC-XX_0,21 (témoin)	0,21	0
POC(0,15)-XX_0,09	0,09	0,15
POC(0,15)-XX_0,21	0,21	0,15
POC(0,15)-XX_0,43	0,43	0,15
POC(0,15)-XX_0,43(0,5)	0,43	0,15
POC(0,15)-XX_0,85	0,85	0,15

V.1.1.1. Caractérisations chimiques des membranes et quantification du greffage

L'analyse des ATG des membranes POC-XX présentées sur la Figure V. 1 indique une perte de masse située entre 360 et 460°C correspondant à la dégradation du Xelorex, comme pour les POC-PVAm et POC-PAH (IV.2.2.1, page 165).

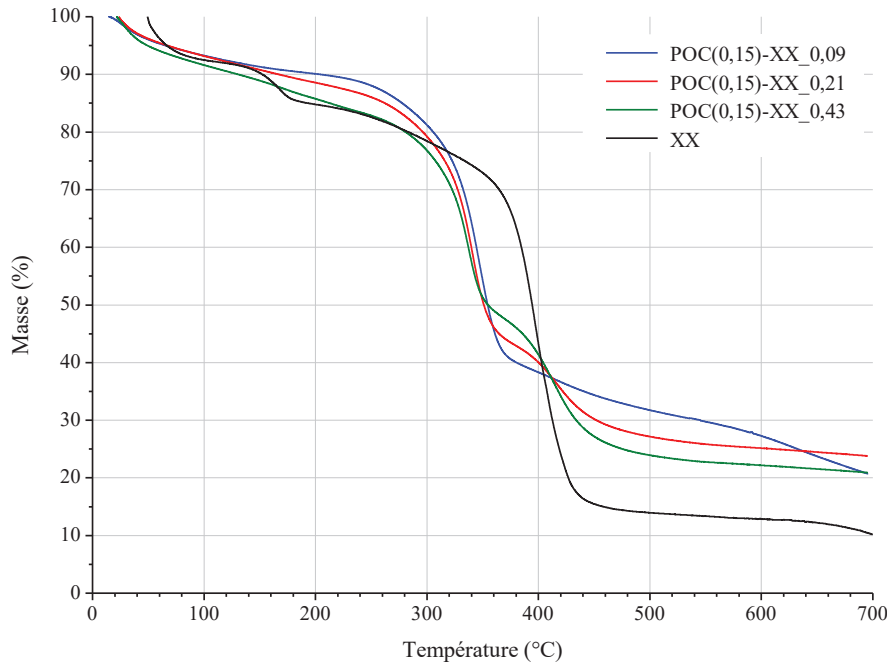


Figure V. 1 : Thermogrammes des membranes POC-XX après séchage, purification et acidification.

Cette perte de masse augmente de 7% à 17% puis à 24% de la masse initiale pour une fraction massique en polyamine introduite allant de 0,09 à 0,43, montrant ainsi une augmentation de la quantité de PVAm-XX greffée dans le matériau.

Ces résultats sont confirmés par l'analyse des spectres infrarouges présentés sur la Figure V. 2.

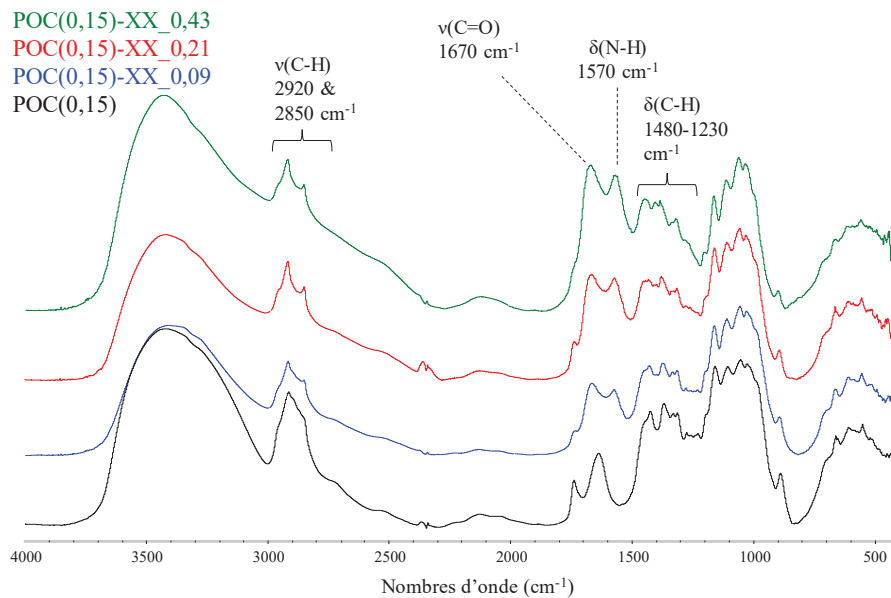


Figure V. 2. : Spectres FT-IR des membranes POC(0,15)-XX comparés à la membrane POC(0,15).

La Figure V. 2. montre l'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption situées à 1670 et 1570  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées respectivement aux vibrations  $\nu(\text{C}=\text{O})$  des fonctions acide acrylique (35 mol.%) et  $\delta(\text{N}-\text{H})$  des vinylamine du Xelorex.

La présence d'un épaulement dans la zone des  $\delta(\text{C}-\text{H})$  à 1480-1230  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que de pics fins à 2920 et 2850  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de l'augmentation de la quantité de groupements aliphatiques CH et  $\text{CH}_2$  situés sur le squelette carboné du polyélectrolyte.

La présence de ces carbones aliphatiques est aussi visible en RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS avec l'apparition d'un massif à 25-57 ppm (Figure V. 3), correspondant aux carbones aliphatiques de la PVAm-XX.

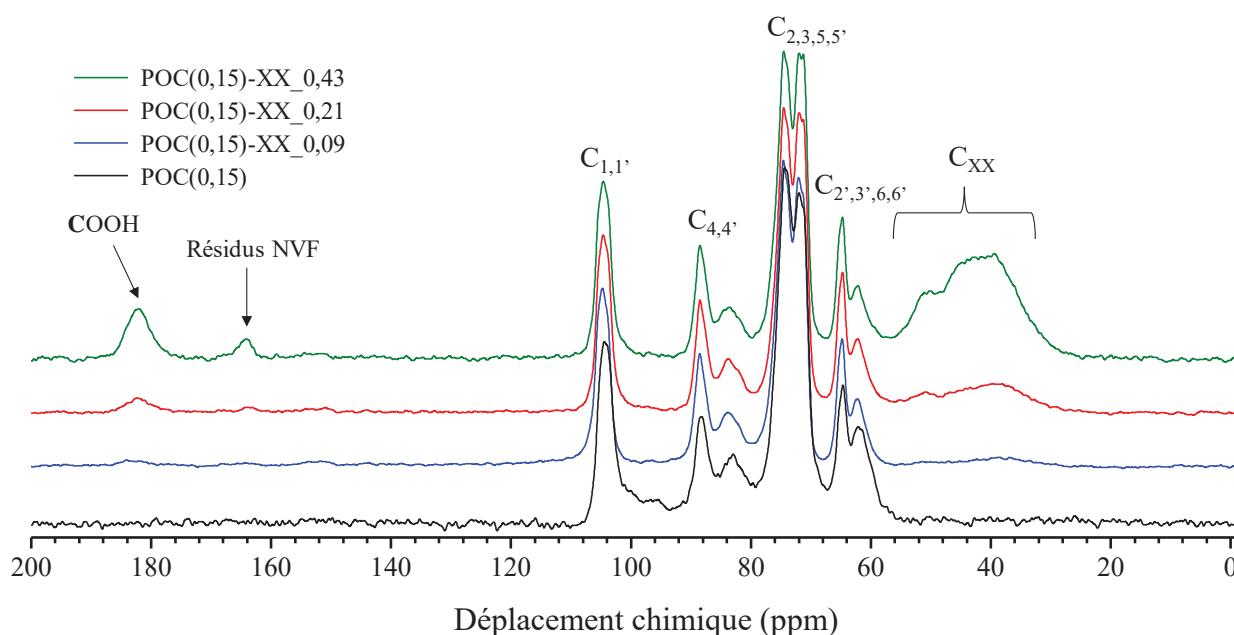


Figure V. 3 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS des membranes POC(0,15)-XX.

Ces signaux s'accompagnent de deux pics situés à 164 et 182 ppm dont l'intensité varie aussi avec la quantité de Xelorex introduite. Leur déplacement chimique ne variant pas avec la vitesse de rotation, il ne s'agit pas de bandes de rotation, mais plutôt des signaux des groupements COOH des unités acide acrylique (182 ppm), ainsi que des fonctions NVF résiduelles non hydrolysées à 164 ppm (Figure III. 12, page 121). La quantification de l'IEC se fait par un dosage pH métrique dont le protocole est détaillé dans le Chapitre II.4.11.2 (page 99) et dont les résultats sont indiqués dans le Tableau V. 2 (page 192).

Les IEC des membranes POC(0,15)-XX\_0,09, 0,21 et 0,43 sont respectivement de 0,6 ; 1,6 et 3,1  $\text{meq.g}^{-1}$ . La valeur d'IEC obtenue pour la membrane témoin MFC-XX\_0,21 (1,1  $\text{meq.g}^{-1}$ ) est plus faible que la valeur de 1,6  $\text{meq.g}^{-1}$  mesurée pour la POC(0,15)-XX\_0,21, ce qui montre l'intérêt du greffage covalent pour incorporer une quantité plus importante de polyélectrolyte (ici +46%). En outre, les valeurs de rendement élevées et comprises entre 0,72 et 0,97, suggèrent que le Xelorex a bien été introduit.

**Tableau V. 2 : Caractéristiques physico-chimiques des membranes POC-XX.  $W_{XX}$  est la fraction massique en Xelorex introduite.  $\sigma_{rupt}$  est la contrainte à la rupture des membranes hydratées (MPa).**

Membrane	$W_{XX}$ (NH <sub>2</sub> ) introduit	Rendement massique (%)	IEC dosage (meq.g <sup>-1</sup> )	Gonflement	$\sigma_{rupt}$ (MPa)	Conductivité $\sigma'$ (S.cm <sup>-1</sup> )
MFC	0	-	-	1,1	0,4	$1,7 \cdot 10^{-4}$
POC(0,15)	0	-	-	0,7	2,8	$7,7 \cdot 10^{-5}$
XX	1,00	-	-	Soluble	-	-
MFC-XX_0,21	0,21	0,90	1,1	1,1	2,6	$5,7 \cdot 10^{-4}$
POC(0,15)-XX_0,09	0,09	0,72	0,6	0,8	3,5	$7,7 \cdot 10^{-5}$
POC(0,15)-XX_0,21	0,21	0,93	1,6	0,9	4,2	$2,6 \cdot 10^{-4}$
POC(0,15)-XX_0,43	0,43	0,97	3,1	1,9	1,8	$1,1 \cdot 10^{-3}$
POC(0,15)-XX_0,43(0,5)	0,43	0,85	3,0	1,8	1,3	$1,1 \cdot 10^{-3}$
POC(0,15)-XX_0,85	0,85	-	-	Dissolution	-	-

Cependant, la valeur d'IEC non négligeable pour la membrane témoin suggère qu'une partie des polyamines est aussi immobilisée dans la membrane, et ce même sans greffage. Ceci peut être le résultat d'interactions ioniques ou d'un enchevêtrement dans le réseau de microfibrilles empêchant l'élimination du Xelorex lors des lavages.

#### V.1.1.2. Mesures de gonflement

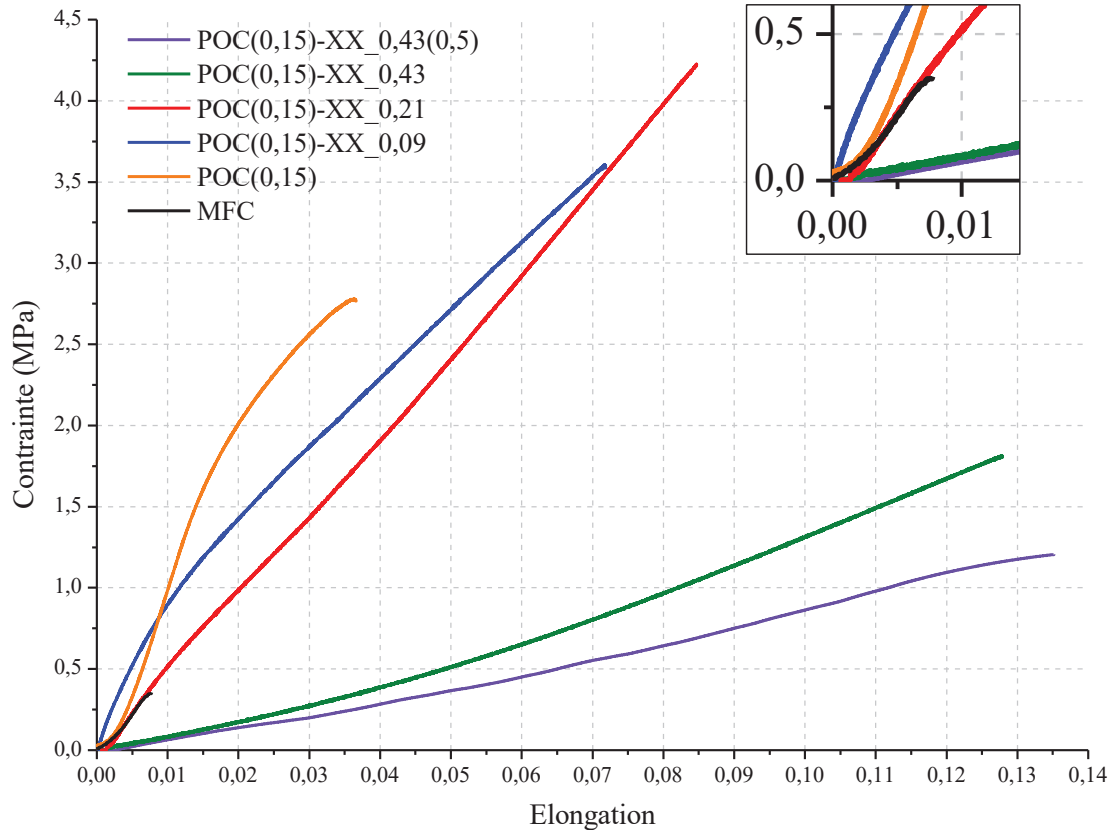
On observe dans le Tableau V. 2 que le gonflement augmente avec  $W_{XX}$  introduit. Il s'agit de la conséquence de l'augmentation de la quantité d'eau absorbée dans le matériau et liée à l'hydrophilie élevée du PVAm-XX. En comparaison, un film constitué à 100% de PVAm-XX forme un hydrogel lorsqu'il est humidifié et se solubilise s'il est immergé dans l'eau distillée.

Les membranes POC(0,15)-XX\_0,85 gonflent indéfiniment dans l'eau jusqu'à être dissoutes lors des étapes de lavages (Annexe V. 3), montrant ainsi que les POC ne permettent plus d'assurer la cohésion de la membrane lorsque la quantité de XX est trop importante. La valeur maximale  $W_{XX}$  permettant à la membrane de conserver son intégrité physique en milieu hydraté se situe donc entre 0,43 et 0,85.

#### V.1.1.3. Caractérisation mécanique des membranes POC-XX

La caractérisation des propriétés mécaniques des membranes hydratées (RH=100%, Figure V. 4) révèle des contraintes à la rupture supérieure à 1,00 MPa, sauf pour le cas des MFC dont la valeur de  $\sigma$  est plus faible avec 0,35 MPa. La valeur de contrainte à la rupture de la membrane POC(0,15) est 8 fois plus élevée que celle de la membrane de MFC avec une valeur atteignant 2,79 MPa. Cette

augmentation de rigidité, consécutive à l'oxydation périodate, s'accompagne d'une diminution du gonflement de 1,1 à 0,7. Elle est causée par la formation d'un réseau de liaisons hémiacétal entraînant la réticulation du matériau.<sup>228</sup>



**Figure V. 4 : Courbes de traction uniaxiale pour les membranes POC(0,15)-XX hydratées (RH=100%) ainsi que pour la cellulose oxydée et les MFC non oxydées.**

Lorsque le PVAm-XX est introduit, une augmentation de la contrainte à la rupture et de l'élongation liée à l'effet plastifiant du Xelorex est observée. La valeur maximale de 4,2 MPa est atteinte pour  $W_{XX}=0,21$  avant de diminuer à 1,8 MPa pour  $W_{XX}=0,43$ .

Ces observations indiquent que les POC constituent une matrice rigide supportant un réseau de polyélectrolytes capables d'en augmenter le gonflement, ainsi que la rigidité. Lorsque l'IEC finale de la membrane dépasse une valeur critique ( $IEC=3,1 \text{ meq.g}^{-1}$ , POC(0,15)-XX\_0,43), le gonflement devient trop important, entraînant par la même occasion une chute de la contrainte à la rupture.

La division par deux du nombre d'équivalents en  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  dans la membrane POC(0,15)-XX\_0,43(0,5) visait à évaluer si la conservation de certaines fonctions  $\text{C=O}$  non réduites entraînait l'augmentation des propriétés mécaniques via la conservation du réseau de liaisons hémiacétal. Néanmoins, les analyses mécaniques ne montrent pas d'effet bénéfique sur la contrainte à la rupture, qui a au contraire tendance à diminuer. Ceci suggère que la formation de liaisons hémiacétal n'est plus possible car la grande majorité des fonctions  $\text{C=O}$  ont réagi en AR pour former des amines réduites ou des imines.

V.1.1.4. Mesures de la conductivité ionique des membranes POC-XX

Les valeurs de conductivité des membranes en ions  $\text{Cl}^-$  ( $-\text{NH}_3^+ \cdot \text{Cl}^-$ ) et  $\text{H}^+$  ( $-\text{COOH}$ ) relevées à  $10^5$  Hz sont présentées sur la Figure V. 5. Les matériaux POC(0,15) et POC(0,15)-XX\_0,09 possèdent les valeurs de conductivité les plus faibles avec  $\sigma' = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . Dans ce cas, la quantité de Xelorex greffée est insuffisante pour former un réseau dense de polyélectrolytes et ne permet donc pas d'augmenter la conductivité ionique.

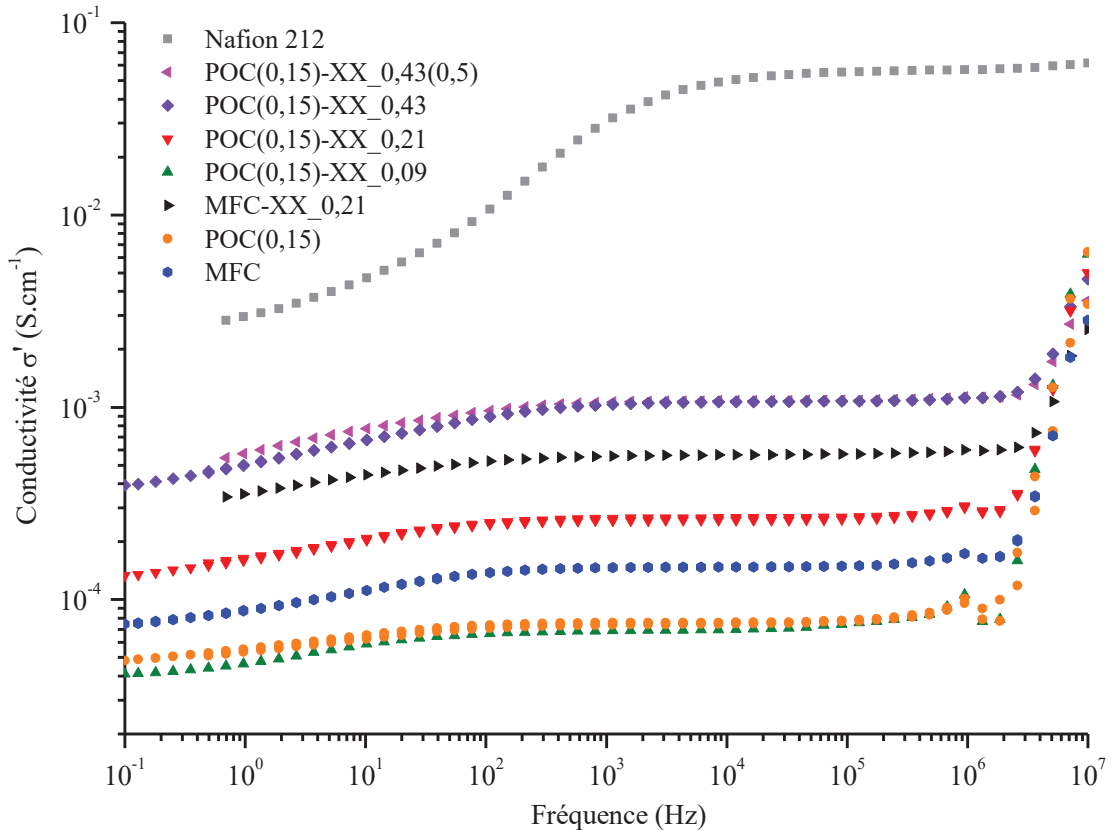


Figure V. 5 : Courbes de conductivité ( $\sigma'$ ) en fonction de la fréquence ( $T_{\text{amb}}$ ,  $\text{RH}=100\%$ ) pour les membranes POC(0,15)-XX, MFC et MFC-XX\_0,21 par rapport au Nafion 212.

La conductivité triple ensuite pour atteindre  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  avec POC(0,15)-XX\_0,21, ce qui est inférieur à la valeur obtenue avec MFC-XX\_0,21 ( $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Ceci est certainement lié à la conductivité initialement élevée pour la membrane de MFC ( $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ), qui est supérieure à la valeur de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  relevée dans la littérature à  $100^\circ\text{C}$ .<sup>199</sup>

Enfin, la valeur maximale  $\sigma' = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  est atteinte pour les membranes POC(0,15)-XX\_0,43 et POC(0,15)-XX\_0,43(0,5) possédant une IEC respective de 3,1 et  $3,0 \text{ meq.g}^{-1}$ , ce qui montre que l'augmentation de  $W_{\text{XX}}$  permet de densifier le matériau en électrolytes  $\text{NH}_3^+ \cdot \text{Cl}^-$ , et donc de favoriser le transport ionique en milieu hydraté. On note que cette valeur est inférieure à la conductivité de référence mesurée pour le Nafion 212 ( $5,6 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ), qui est une membrane échangeuse de protons, et dont la conductivité est généralement plus élevée que celle des membranes cationiques (échangeuses d'anions).<sup>188</sup>

## V.2. Conclusions sur la formation de membranes électrolytes

La formation de membranes électrolytes échangeuses de cations a été réalisée en greffant des polyamines par AR avant une étape de mise en forme par évaporation de solvant. Même si les tests réalisés avec les POC-PAH n'ont pas été satisfaisants, des nanopapiers transparents ont pu être obtenus par le greffage du PVAm-XX sur les POC. Cette différence de comportement pourrait résulter d'une évaporation non contrôlée à un moment du procédé qui s'étend généralement sur plusieurs jours. Il est aussi possible que la différence entre les masses molaires des polyamines, 50 000 g.mol<sup>-1</sup> pour la PAH (donnés fournisseur) et 202 000 g.mol<sup>-1</sup> pour le Xelorex, joue un rôle important.

Les analyses chimiques FT-IR et RMN <sup>13</sup>C CP-MAS ont montré que les polyamines restaient immobilisées dans la membrane POC(0,15)-XX après lavage et que l'IEC augmentait avec la quantité de PVAm-XX introduite.

L'incorporation du Xelorex a pour conséquence d'augmenter la contrainte et l'élongation à la rupture des membranes hydratées. Une valeur optimale de  $\sigma = 4,2$  MPa et  $\varepsilon = 0,085$  sont ainsi obtenues pour  $W_{XX}=0,21$  (POC(0,15)-XX\_0,21) avec une IEC de 1,6 meq.g<sup>-1</sup> et un gonflement modéré de 0,9. Au-delà de cette valeur de  $W_{XX}$ , l'augmentation du gonflement entraîne la réduction de la rigidité de la membrane ( $\sigma = 1,8$  MPa), alors que l'allongement à la rupture continue d'augmenter du fait de l'effet plastifiant de l'eau absorbée ( $\varepsilon = 0,128$ ).

La conductivité ionique des ions Cl<sup>-</sup> et H<sup>+</sup> à température ambiante augmente elle aussi avec  $W_{XX}$  pour atteindre un maximum de 1,1.10<sup>-3</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour la membrane la plus riche en Xelorex (POC(0,15)-XX\_0,43). Cette conductivité est cependant encore inférieure à celle du Nafion 212 mesurée à 5,6. 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup>.

Le couplage des polyélectrolytes P(SS-co-VAm) et P(SS-co-BA) présenté dans le Chapitre IV.3 (page 175) doit encore être optimisé afin qu'il soit possible de greffer suffisamment de polyélectrolytes pour obtenir une membrane échangeuse de protons possédant une d'IEC satisfaisante (> 1 meq.g<sup>-1</sup>). Des tests complémentaires seront effectués ultérieurement afin d'aller dans ce sens.







# Conclusions et perspectives



# Conclusions et perspectives

Ce projet de thèse de doctorat a permis d'étudier une nouvelle approche pour obtenir des membranes électrolytes en associant nanocellulose et polyélectrolytes. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur la modification chimique de la cellulose par ouverture de cycle avec l'ion métapériodate, avant de greffer différents types de polyélectrolytes par une réaction d'amination réductrice. Ces travaux s'appuient sur l'hypothèse que l'efficacité de la réaction l'amination réductrice dépend de la nucléophilie de l'amine, et donc de son état de protonation qui varie avec le pH de la solution. Le greffage par amination réductrice nécessitant la présence d'une certaine fraction molaire de fonctions amines réactives dans le polyélectrolyte, une partie importante du projet a été dédiée au développement d'un copolymère ionique adapté à cet usage. A cet effet, deux variantes d'un même système à base de poly(styrène sulfonate) ont été étudiées en utilisant la polymérisation radicalaire comme voie de synthèse.

Un **copolymère P(SS-co-AA)** a d'abord été synthétisé et caractérisé par différentes méthodes. Les caractérisations par spectroscopies RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ont indiqué une dérive de la composition du P(SS-co-AA), alors que l'obtention d'une distribution monomodale en CES confirmait l'obtention d'un copolymère. Ces précurseurs P(SS-co-AA) ont ensuite subi une réaction de Hofmann pour mener à l'obtention des polyélectrolytes **P(SS-co-VAm)** possédant entre 6 et 58% de fonctions vinylamines. La modification chimique des fonctions amides en amines a pu être détectée grâce à la disparition des signaux attribués aux fonctions AA, ainsi que par la modification des profils des chromatogrammes en CES. Des fonctions acide carboxylique et urée ont néanmoins été détectées comme sous-produits de la réaction de Hofmann.

Le deuxième **précopolymère réactif P(SS-co-CMS)** synthétisé par polymérisation radicalaire a nécessité un travail d'optimisation afin de limiter l'hydrolyse des fonctions CMS durant la synthèse. Les copolymères contenant 10, 25 et 50% molaire de fonctions CMS et une faible proportion de fonctions hydrolysées (4-6% mol.) ont été entièrement caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , FT-IR ainsi que par ATG et CES. Aucune dérive de composition n'a été observée et les chromatogrammes ont aussi confirmé l'obtention d'un copolymère. Le P(SS-co-CMS) a ensuite été aminé à l'aide d'une réaction de **substitution nucléophile** en présence de diamines possédant des pKa différents comme la DADO et la PDA. Une conversion totale des fonctions  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  réactives ( $F_{\text{Cl}}=0,18$  et  $0,45$ ) a été évaluée via la disparition du signal correspondant et l'apparition de nouveaux pics en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Il a été observé que les polyélectrolytes possédant une valeur de  $F_{\text{A}}$  élevée ( $\geq 40\%$ ) avaient tendance à former des complexes polyélectrolytes à pH acide sous l'effet des interactions ioniques entre les fonctions  $\text{NH}_3^+$  et  $\text{SO}_3^-$ .

Différentes valeurs de  $n\text{IO}_4^-/n\text{C}=\text{O}$  ont été utilisées pour l'étape d'**oxydation au périodate** de la cellulose, afin d'obtenir une gamme de DO allant de 0,02 à 1,87. La quantification du **degré d'oxydation des POCs** a été réalisée en utilisant un dosage pH métrique à l'hydroxylamine, alors que les méthodes de spectroscopie FT-IR et RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS ont confirmé la présence des aldéhydes sous leur forme recombinaisonnée hémiacétal. Les substrats issus de la modification chimique de la surface des nanocellulose (DO < 0,6) ont ensuite été utilisés pour greffer par AR des **polyamines commerciales (PVAm-Com et PAH)**. Ces expériences ont notamment permis de mettre en lumière l'influence du solvant utilisé sur le greffage, avec des valeurs d'IEC finales élevées pour les couplages dans le DMSO. De plus, l'augmentation de l'IEC de 0,6 meq.g<sup>-1</sup> (pH=7) à 2,3 meq.g<sup>-1</sup> (pH=11) pour les produits des greffages POC-PAH réalisés dans l'eau a montré l'influence de la protonation sur la nucléophilie de l'amine, et donc sur la formation de la base de Schiff qui en résulte. Nous avons, en outre observé que la variation du DO permettait de faire varier la quantité de PAH greffée sur les POCs de 2,0 à 4,5 meq.g<sup>-1</sup> dans des conditions de pH appropriées.

Les tests de **greffage des polyélectrolytes P(SS-co-VAm)** sur les POCs ont mené à de faibles rendements (R < 0,4), notamment pour un DO=0,61, suggérant qu'une partie importante de la cellulose n'a pas pu être récupérée à l'issue des étapes de purification. Ces observations, ainsi que les analyses des milieux réactionnels en RMN  $^1\text{H}$ , suggéraient une dégradation de la cellulose dans les conditions expérimentales utilisées. Des observations similaires ont été effectuées avec la **fonctionnalisation des P(SS-co-BA)** sur les POCs, notamment avec l'utilisation du P(SS-co-DADO) dans des conditions de pH basiques. Les réactions effectuées dans le DMSO ont donné des valeurs de R proches de 1, indiquant que les dégradations dépendaient du solvant utilisé. En effet, dans le cas des aminations réductrices effectuées dans l'eau à pH=11, des réactions de  **$\beta$ -alcoxy éliminations** peuvent induire la dégradation des chaînes cellulosiques dans les zones oxydées. L'observation de fragments cellulosiques solubles dans le milieu réactionnel en RMN  $^1\text{H}$  suggérait ici aussi qu'un phénomène de **solubilisation des chaînes de surface** fonctionnalisées avait lieu parallèlement.

Finalement, une première série de membranes a été obtenue par AR de la polyamine commercial Xelorex sur des POC avec des IEC comprises entre 0,6 et 3,1 meq.g<sup>-1</sup>. Les **analyses mécaniques** des membranes hydratées ont montré une nette amélioration de l'élongation et de la contrainte à la rupture avec l'incorporation de Xelorex ; la valeur optimale de  $\sigma_{\text{rupt}}=4,2$  MPa étant atteinte pour une IEC de 1,6 meq.g<sup>-1</sup> ( $W_{\text{XX}}=0,21$ ). Le gonflement, initialement faible pour les POC(0,15) (0,7), augmente aussi avec  $W_{\text{XX}}$ , dans la mesure où le polyélectrolyte est fortement hydrophile. Au-delà de 85% de Xelorex introduit, (20 meq.g<sup>-1</sup> de PVAm-XX), l'intégrité physique de la membrane ne peut plus être maintenue, ce qui mène à sa désagrégation dans l'eau. **Des conductivités ioniques** comprises entre  $7,7 \cdot 10^{-2}$  mS.cm<sup>-1</sup> (0,6 meq.g<sup>-1</sup>) et 1,1 mS.cm<sup>-1</sup> (3,1 meq.g<sup>-1</sup>) ont été mesurées sur les membranes hydratées, confirmant que l'incorporation de polyélectrolytes permet d'augmenter la conductivité ionique des nanopapiers de cellulose.

Sur la base de ces résultats, il serait intéressant de poursuivre plus en avant l'étude de la réactivité des copolyélectrolytes synthétisés afin d'identifier des conditions expérimentales permettant un greffage quantitatif sur les surfaces de nanocellulose oxydées, avant d'évaluer les membranes électrolytes ainsi obtenues. Afin d'augmenter la réactivité des polyélectrolytes et de simplifier l'étape de couplage, il serait ainsi intéressant d'évaluer l'emploi d'autres groupements réactifs tels que les oxyamines ou les hydrazide (qui pourraient être introduites via le polyélectrolyte précurseur P(SS-co-CMS)), et qui peuvent donner respectivement des liaisons oximes et hydrazones stables sans l'utilisation d'un agent réducteur. Par ailleurs, afin de limiter les problèmes de solubilisation observés, il serait également possible de travailler sur des nanocelluloses présentant de plus faibles DO ( $< 0,1$ ) et/ou une plus grande cristallinité (coton, cellulose bactérienne). En outre, les copolyélectrolytes réactifs sont également susceptibles d'être greffés par couplage peptidique à la surface de nanocelluloses oxydées TEMPO. Celles-ci présentent des fonctions acides carboxyliques, dont l'introduction est limitée aux seuls OH primaires de la surface des nanocelluloses. Enfin, il sera intéressant de comparer les résultats issus de la technique *grafting onto* à ceux obtenus via une approche de *grafting through* avec du SS. Pour cela, la surface des nanocelluloses serait préalablement modifiée chimiquement par un monomère réactif vis-à-vis de la polymérisation radicalaire.



---

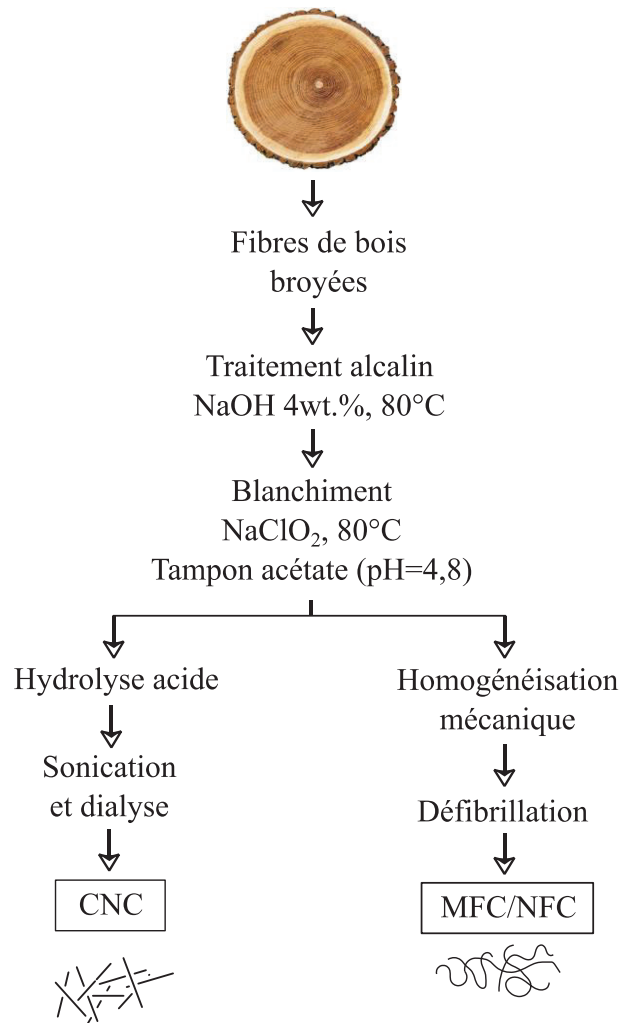
---

# Annexes



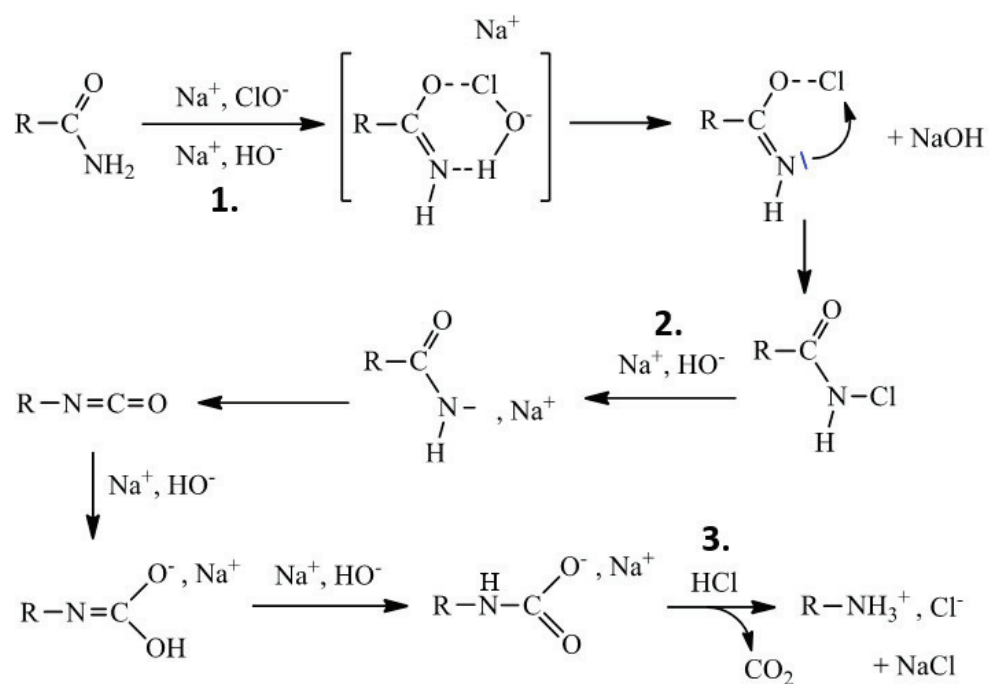


# Annexe du chapitre I



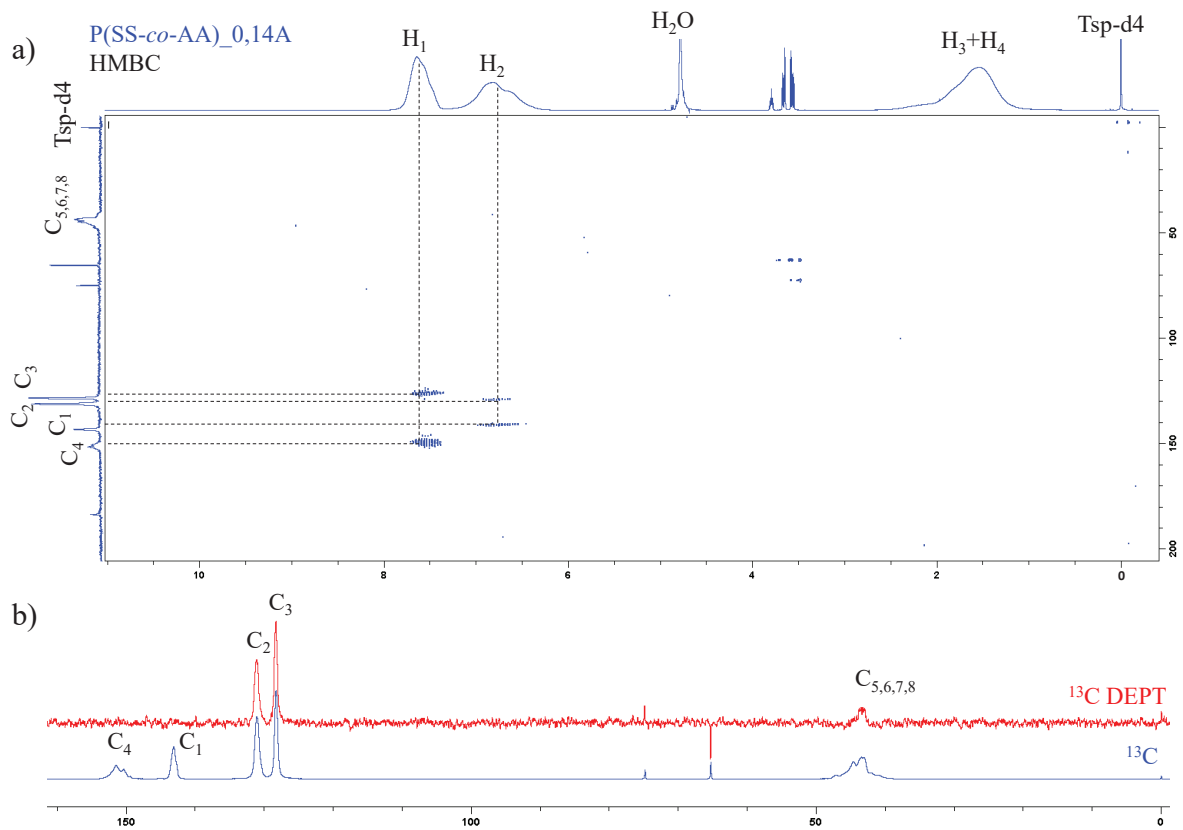
Annexe I. 1 : Etapes de la préparation des nanomatériaux issus du bois : CNCs et MFCs/NFCs. Adapté de Siqueira *et al.*<sup>96</sup>

## Annexe du chapitre II



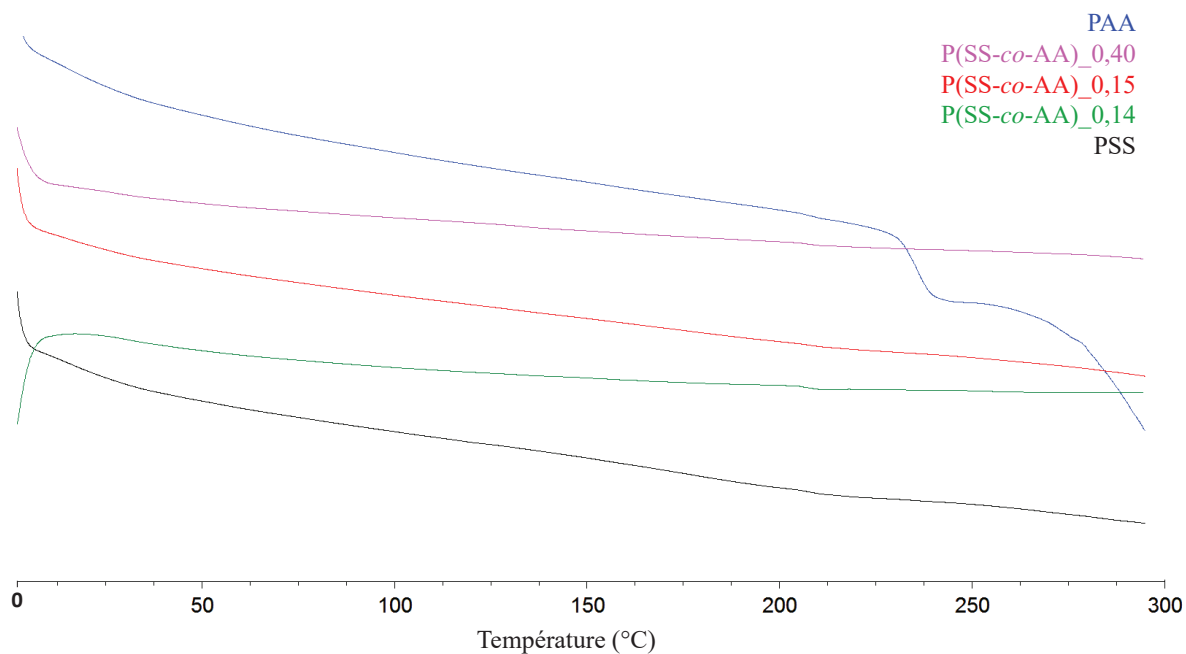
Annexe II. 1 : Mécanisme détaillé de la réaction d'un alkylamide primaire par la modification de Hofmann. Issu de la thèse de Ahmida El Achari.<sup>229</sup>

## Annexe du chapitre III

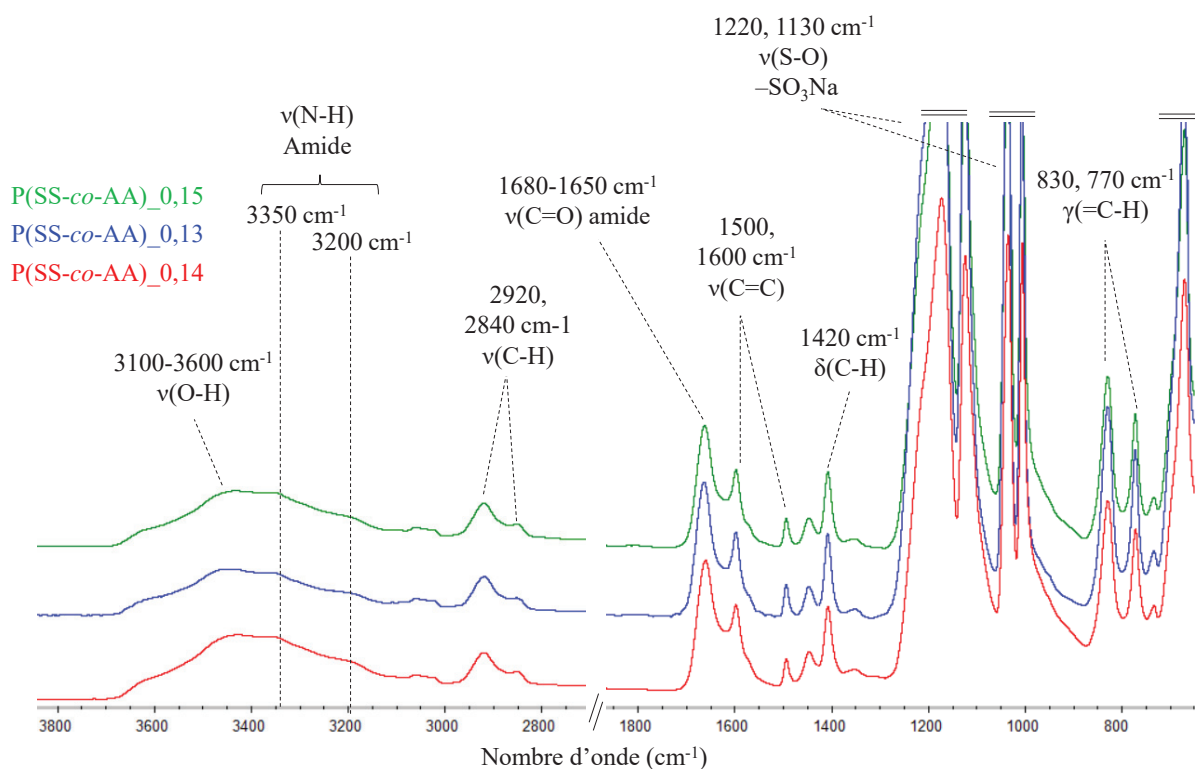
Annexe III. 1 : Spectres RMN a) 2D (HMBC), b) DEPT P(SS-co-AA)\_0,14A (D<sub>2</sub>O).

Annexe III. 2 : Principales bandes d'intérêt pour la spectroscopie FT-IR. D'après Socrates.<sup>209</sup>

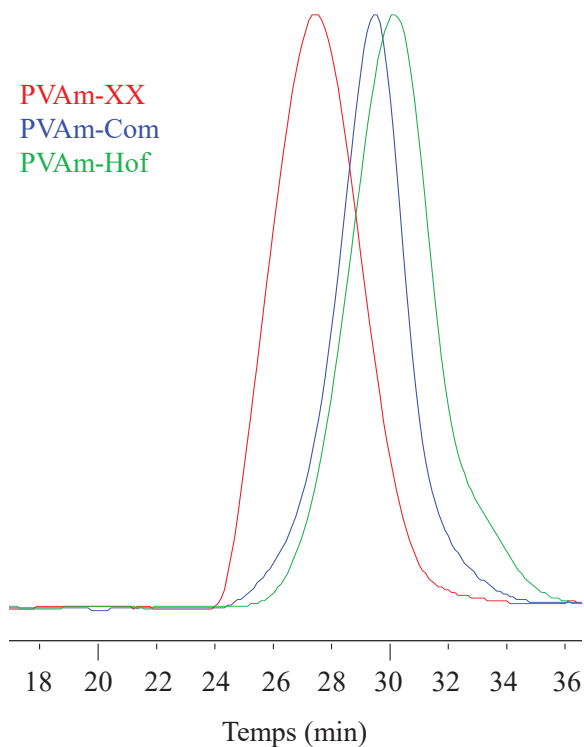
Groupements	Attribution des pics	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )
Alcools	Vibration d'élongation sym. et asym. OH, $\nu(\text{O-H})$	3650-3200
	Vibration de déformation $\delta(\text{O-H})$	1440-1260
	Vibration d'élongation $\nu(\text{C-O})$	1200-1000
	Vibration d'élongation $\nu(\text{C-C-O})$	960-800
	Vibration de déformation hors du plan $\delta(\text{O-H})$	710-570
Amides	Vibration d'élongation symétrique et asymétrique, $\nu(\text{N-H})$	3350 & 3200
	Vibration d'élongation C=O des amides primaire, $\nu(\text{C=O})$	1680-1650
	Vibration de déformation des amides primaires, $\nu(\text{C=O})$	1610
Amines/ Ammoniums	Vibration d'élongation de la fonction amine I et II, $\nu(\text{N-H})$	3500-3300
	Vibration d'élongation ammonium, $\nu(\text{NH}_3^+)$	2000
	Vibration de déformation dans le plan amine I et II, $\delta(\text{N-H})$	1650-1550
	Vibration de déformation symétrique, $\delta(\text{N-H}_3^+)$	1530-1480
	Vibration d'élongation des amines, $\nu(\text{C-N})$	1295-1020
Alcanes	Vibration d'élongations sym. et asym. C-H, $\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$	2930 & 2850
	Vibration de déformation -CH <sub>2</sub> aliphatiques, $\delta(\text{C-H})$	1410
Aromatiques	Vibration d'élongation C-H, $\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$	3080-3020
	Vibration d'élongation C=C noyau benzénique, $\nu(\text{C=C})$	1600, 1500 & 1450
	Vibration de déformation hors du plan =C-H, $\delta(\text{Csp}^2\text{-H})$	835 & 775
Chlorures d'alkyle	Vibration d'élongation, $\nu(\text{C-Cl})$	840-650
	Vibration multiples, $\nu(\text{CH}_2\text{-Cl})$	1315-1215
Eau	Vibration d'élongation sym. et asym. OH, $\nu(\text{O-H})$	3650-3200
	Vibration de déformation H-O-H, $\delta(\text{O-H})$	1640
Imines	Vibration d'élongation C=N, $\nu(\text{C=N})$	1640-1690
Sulfonates	Vibration d'élongation asymétrique -SO <sub>3</sub> Na, $\nu(\text{S=O})$	1250-1140
	Vibrations d'élongation symétriques -SO <sub>3</sub> Na, $\nu(\text{S=O})$	1070-1030



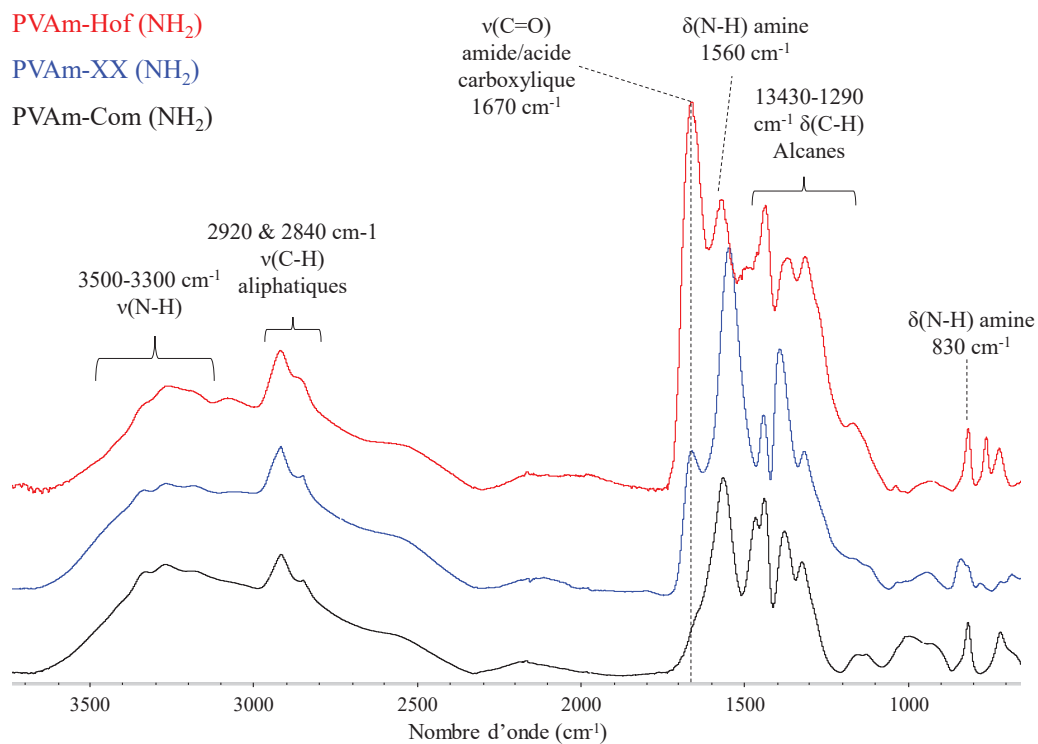
Annexe III. 3 : Thermogrammes DSC des copolymères P(SS-co-AA) et des homopolymères PSS et PAA.



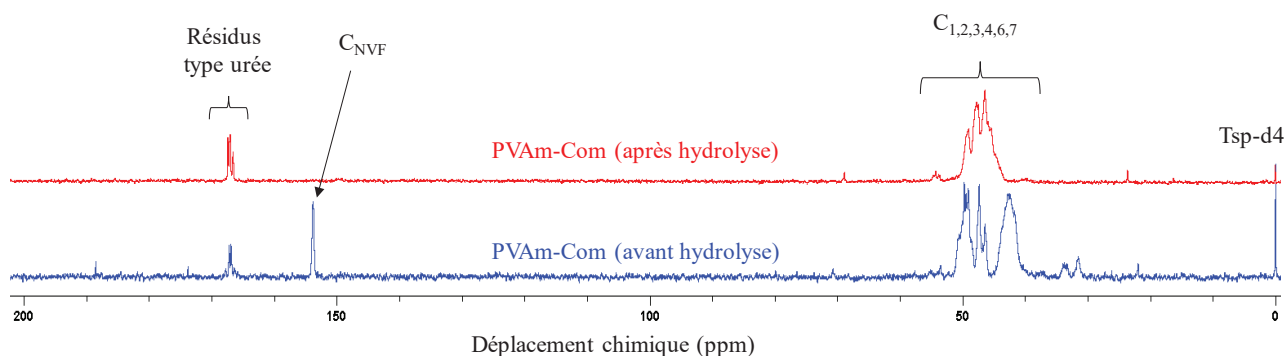
Annexe III. 4 : Spectres FT-IR (KBr) des copolymères P(SS-co-AA) possédant une composition initiale en monomère identique.



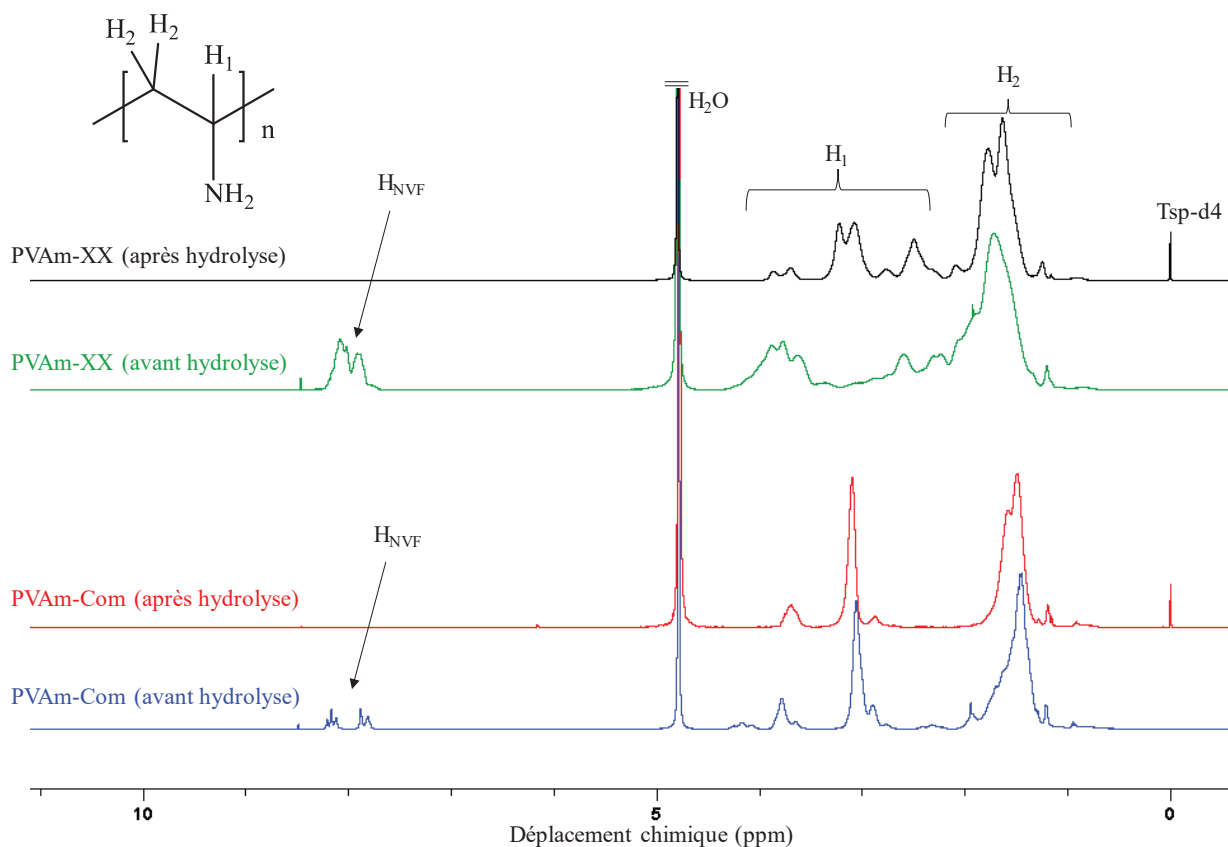
Annexe III. 5 : Analyses CES des polyamines. Conditions d'élution : 1 mg.ml<sup>-1</sup>, NaCl 0,1M, 0,05% TFA en volume, pH=2,25 ; colonne TSK gel G6000 PW et TSK gel G2500 PW.



Annexe III. 6 : Spectres FT-IR des poly(vinylamine) commerciales (PVAm-Com et PVAm-XX) et de celle issue de la réaction de Hofmann (PVAm-Hof), sous leur forme non protonée NH<sub>2</sub>.

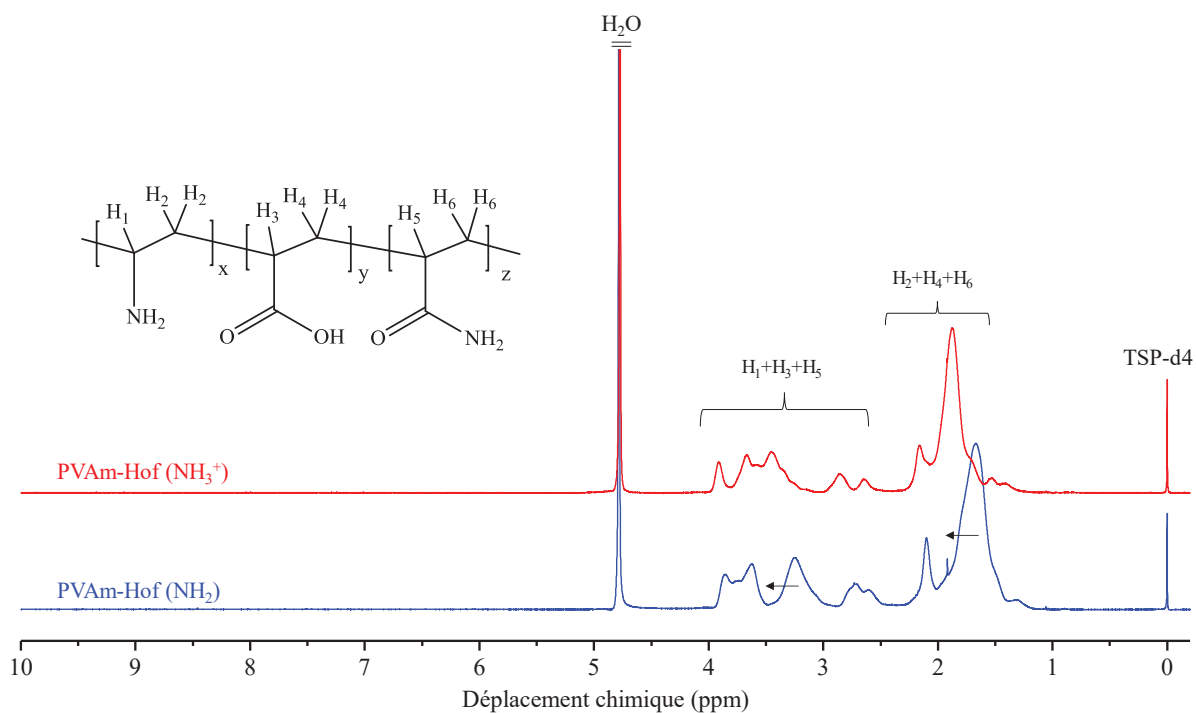


Annexe III. 7 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de la PVAm-Com avant et après hydrolyse basique (NaOH 5.wt%, 70°C, 7j).

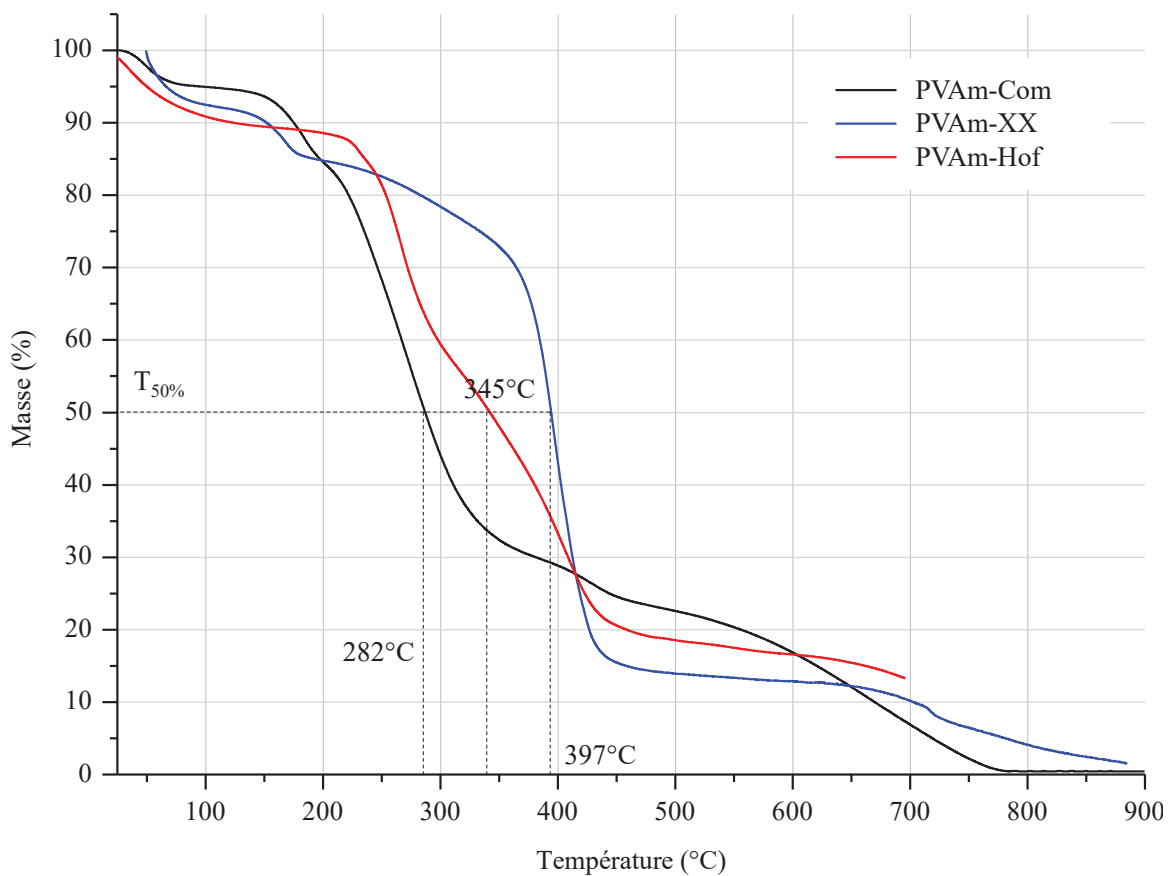


Annexe III. 8 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  des polyamines PVAm-com et PVAm-XX avant et après hydrolyse basique (NaOH 5.wt%, 70°C, 7j)





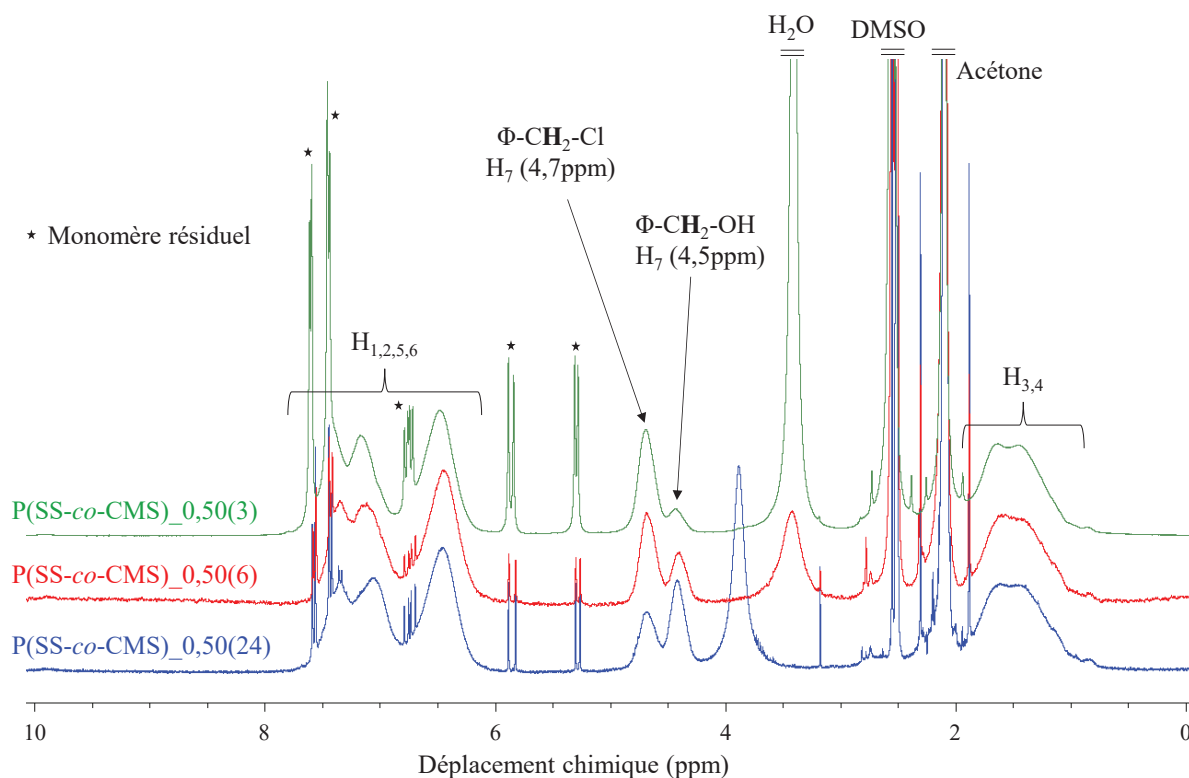
Annexe III. 9 : Spectres RMN <sup>1</sup>H de la PVAm-Hof sous la forme protonée (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) et non protonée (NH<sub>2</sub>) (solvant : D<sub>2</sub>O)



Annexe III. 10 : Thermogrammes des polyvinylamines commerciales (PVAm-Com et PVAm-XX) et de celle issue de la réaction de Hofmann (PVAm-Hof).

**Annexe III. 11 : Masses molaires et dispersité des copolymères avant et après la réaction de Hofmann (colonnes PSS SUPREMA 30A et 1000A, calibration conventionnelle en équivalent PSS).**

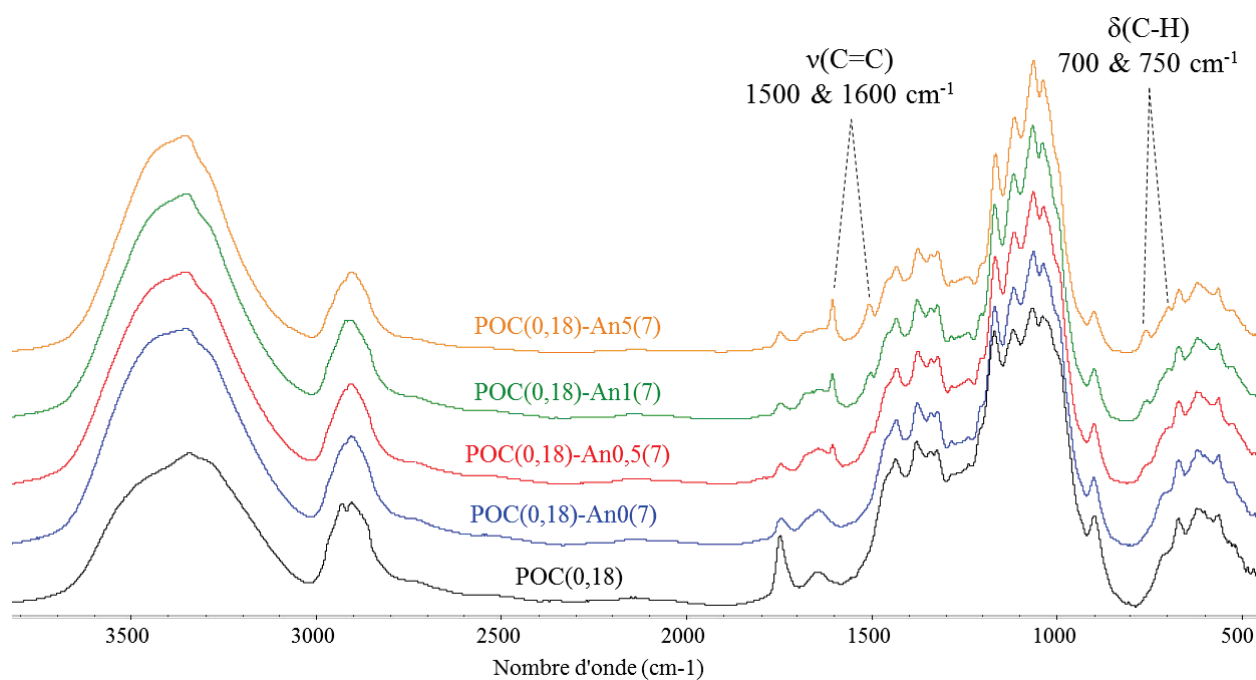
Copolymère	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Đ
P(SS-co-AA)_0,15	311 100	466 300	1,50
P(SS-co-VAm)_0,15	34 900	56 700	1,62
P(SS-co-AA)_0,28	235 700	329 800	1,40
P(SS-co-VAm)_0,28	N.A	N.A	N.A
P(SS-co-AA)_0,40	225 000	317 100	1,41
P(SS-co-VAm)_0,40	27 860	64 500	2,31
P(SS-co-AA)_0,77	191 700	295 200	1,54
P(SS-co-VAm)_0,77	N.A	N.A	N.A



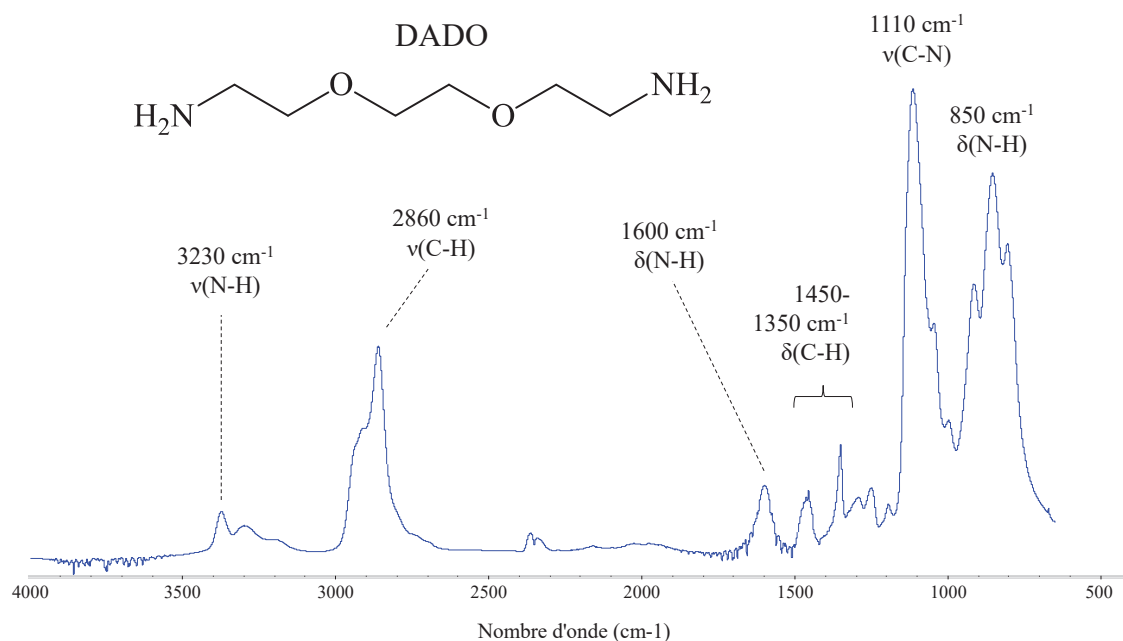
**Annexe III. 12 : Spectres RMN <sup>1</sup>H des copolymères non purifiés P(SS-co-CMS)<sub>0,50</sub> après 3, 6 et 24h de réaction (solvant : DMSO-d<sub>6</sub>)**

Annexe III. 13 : Produits des réactions de couplage entre la POC et l'aniline dans l'eau à pH= 7,5.

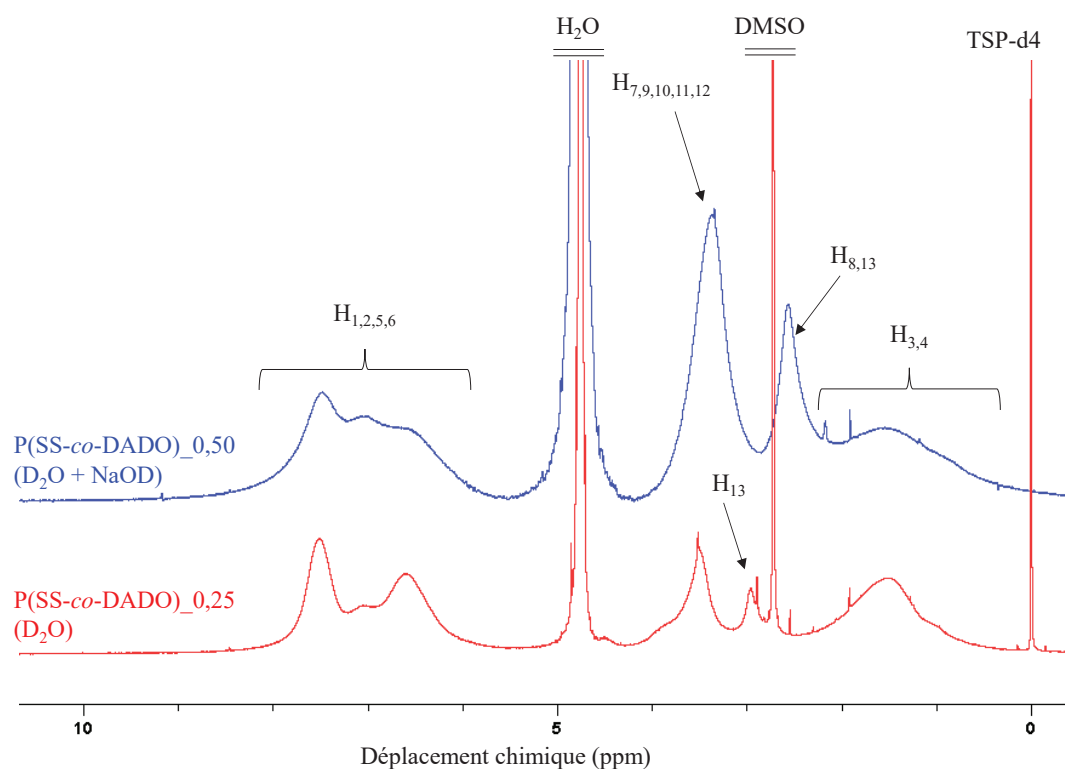
Produit de couplage	DO	nNH <sub>2</sub> /nC=O	Rendement massique
POC(0,18)-An_0(7)	0,18	0	0,67
POC(0,18)-An_0,5(7)	0,18	0,63	0,69
POC(0,18)-An_1(7)	0,18	1,30	0,60
POC(0,18)-An_5(7)	0,18	5,41	0,76

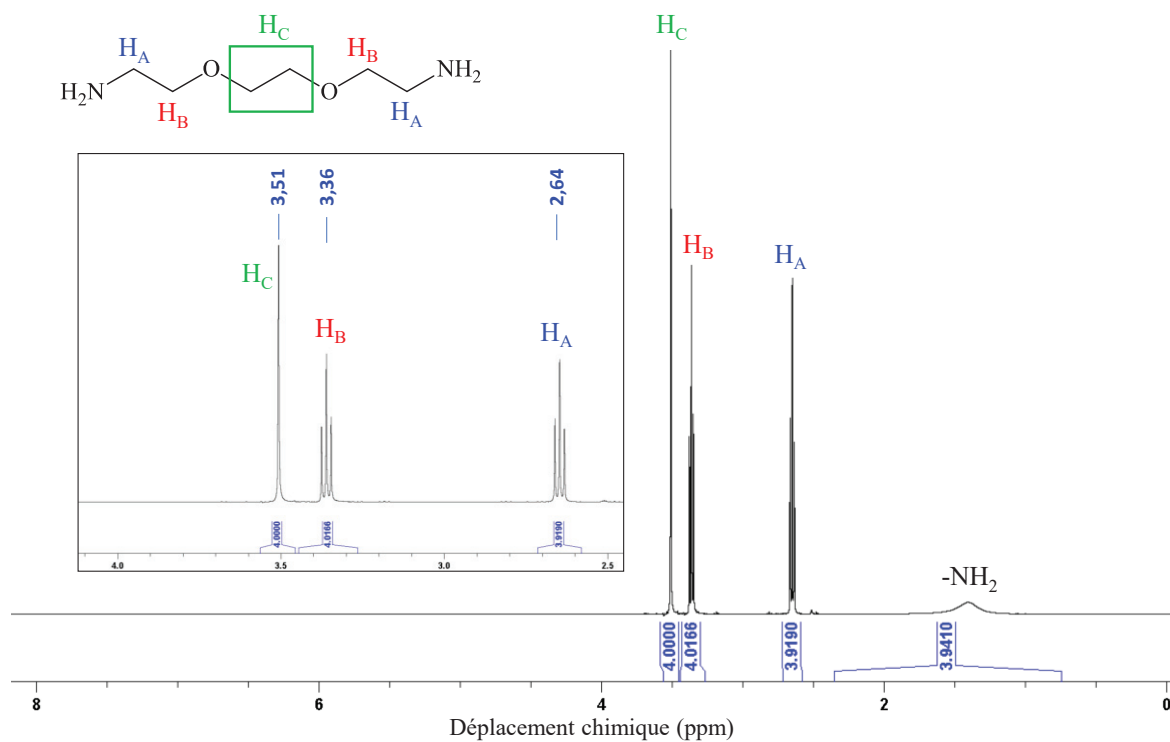
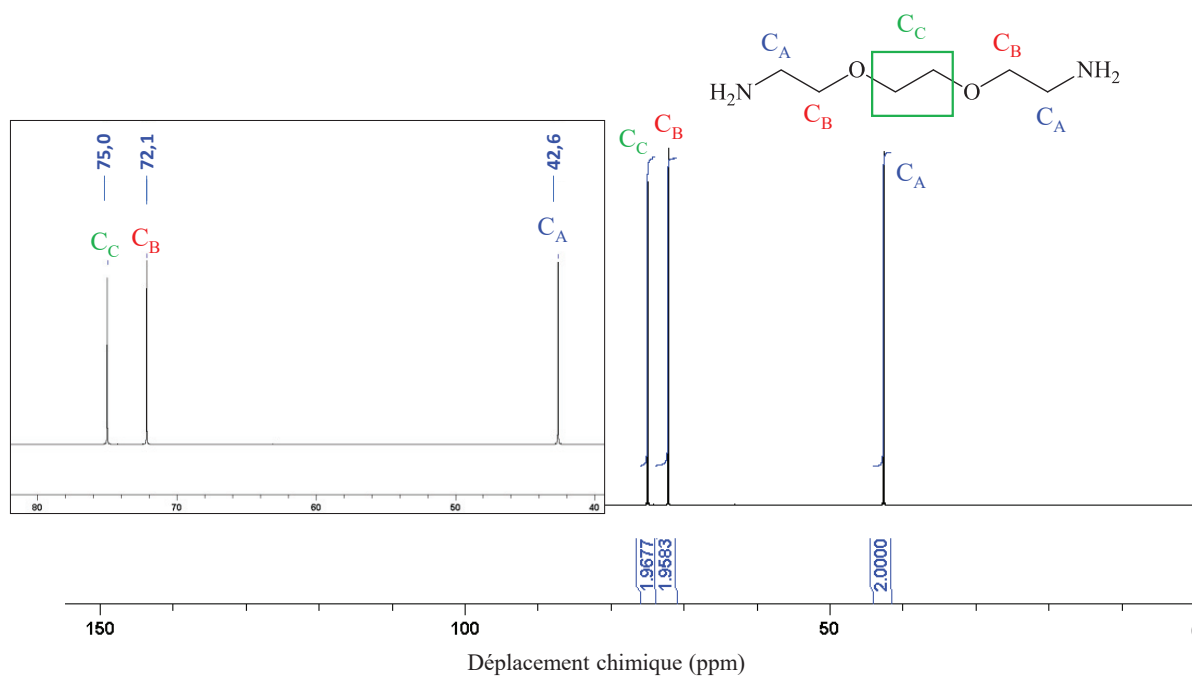


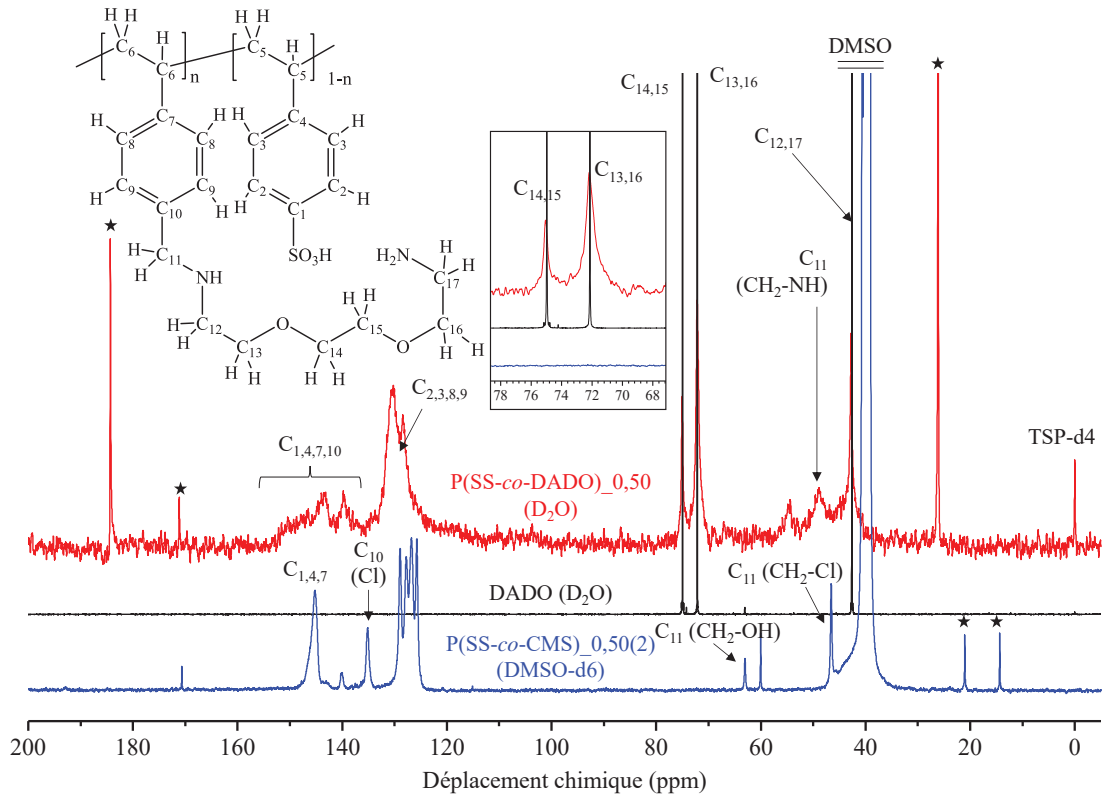
Annexe III. 14 : Spectres FT-IR des tests de couplage entre la POC et l'aniline dans l'eau à pH=7,5, en faisant varier le nombre d'équivalents nNH<sub>2</sub>/nC=O de 0 à 5. Apparition des signaux de l'aniline à 1600, 1500, 750 et 700 cm<sup>-1</sup>.



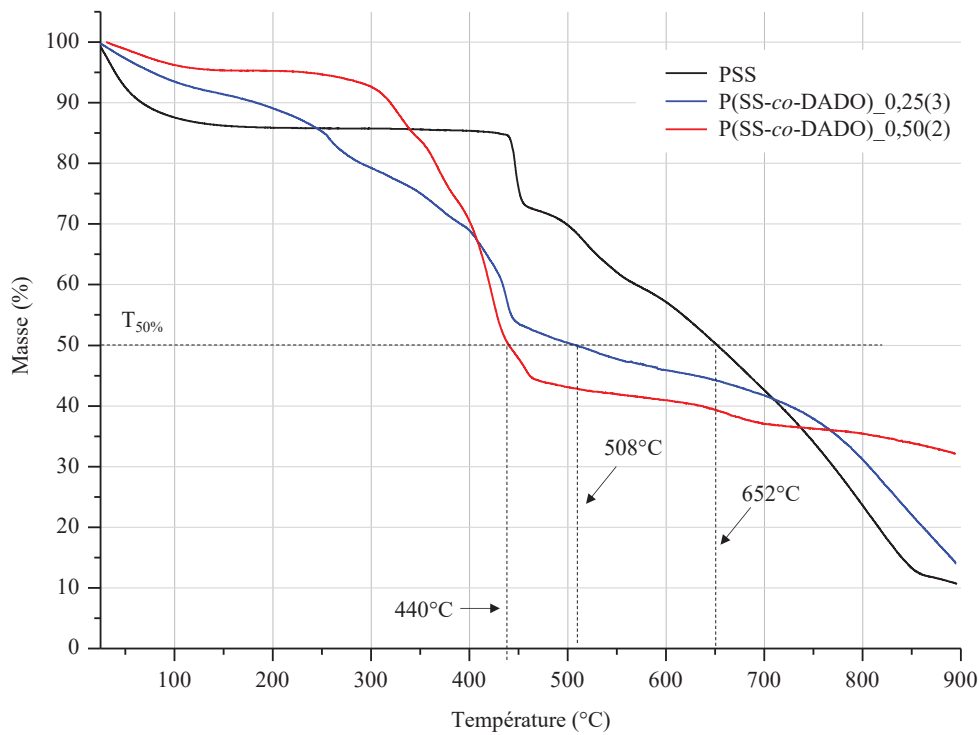
Annexe III. 15 : Spectres FT-IR (ATR) du 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane (DADO).

Annexe III. 16 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  des copolymères P(SS-co-DADO)<sub>0,25</sub> et P(SS-co-DADO)<sub>0,50</sub> (solvant : D<sub>2</sub>O)

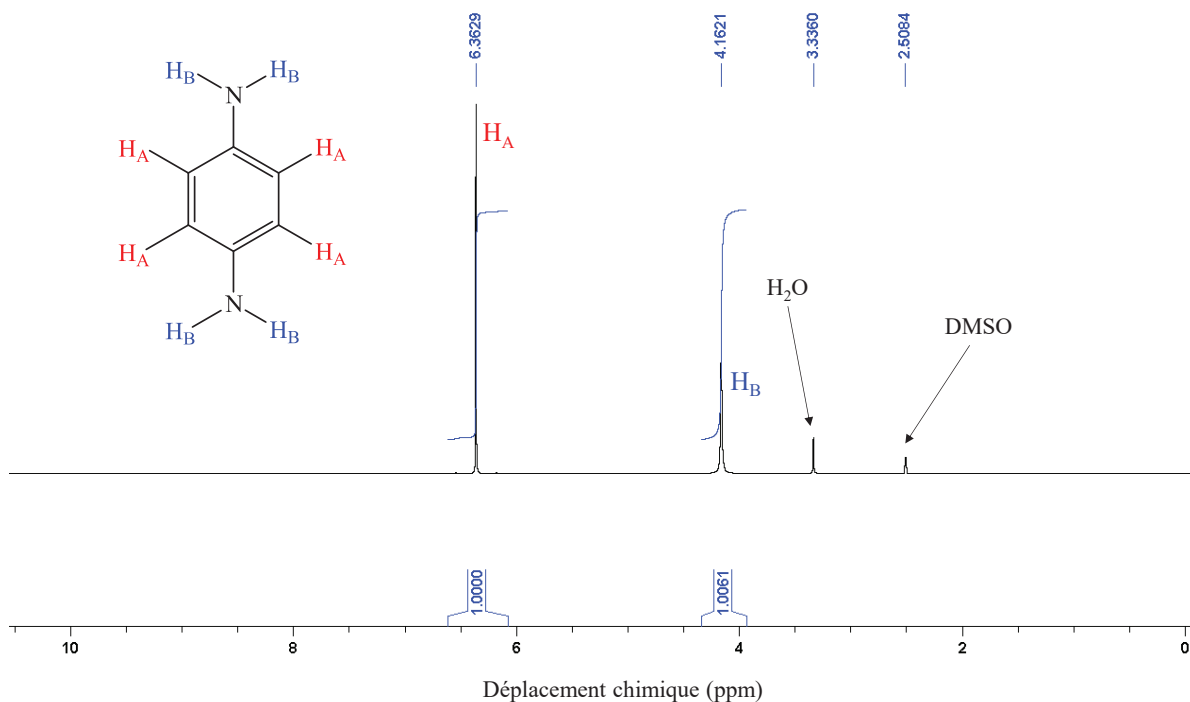
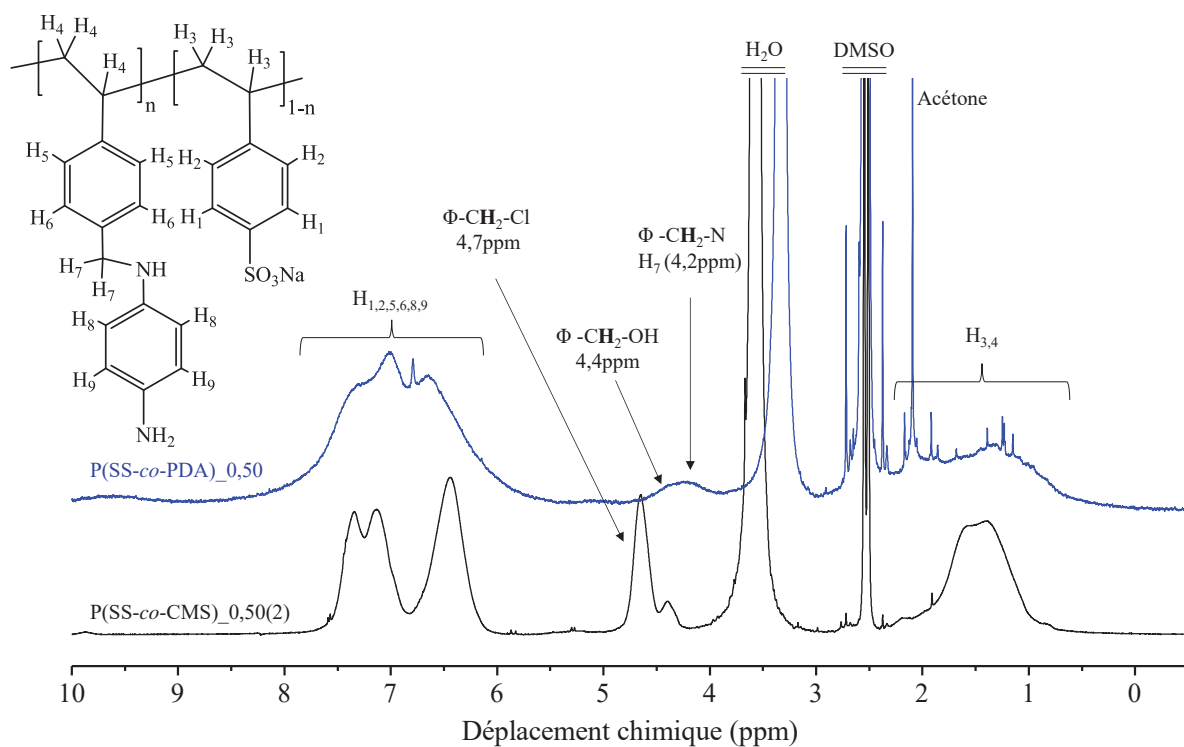
Annexe III. 17 : Spectre RMN  $^1H$  du 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane (DADO) (solvant : DMSO- $d_6$ )Annexe III. 18 : Spectre RMN  $^{13}C$  du 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane (DADO) (solvant :  $D_2O$ ).

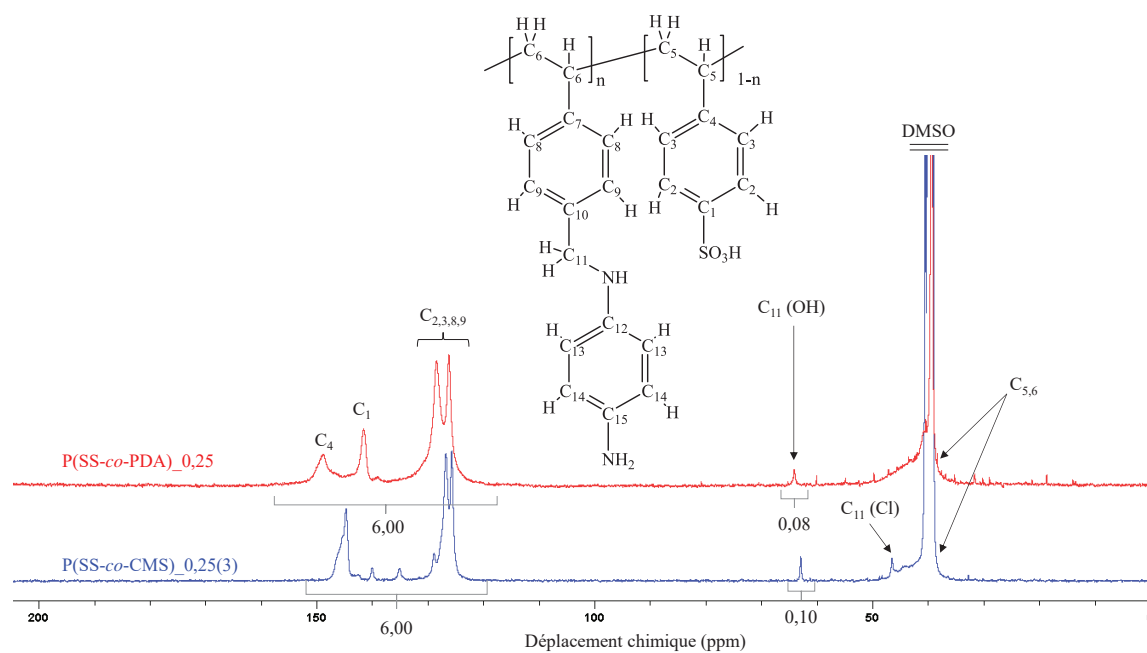


Annexe III. 19 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du P(SS-co-CMS)<sub>0,50</sub>(2) (DMSO-d<sub>6</sub>) et du P(SS-co-DADO)<sub>0,52</sub> (D<sub>2</sub>O).



Annexe III. 20 : Thermogrammes (ATG) des copolyélectrolytes P(SS-co-DADO).

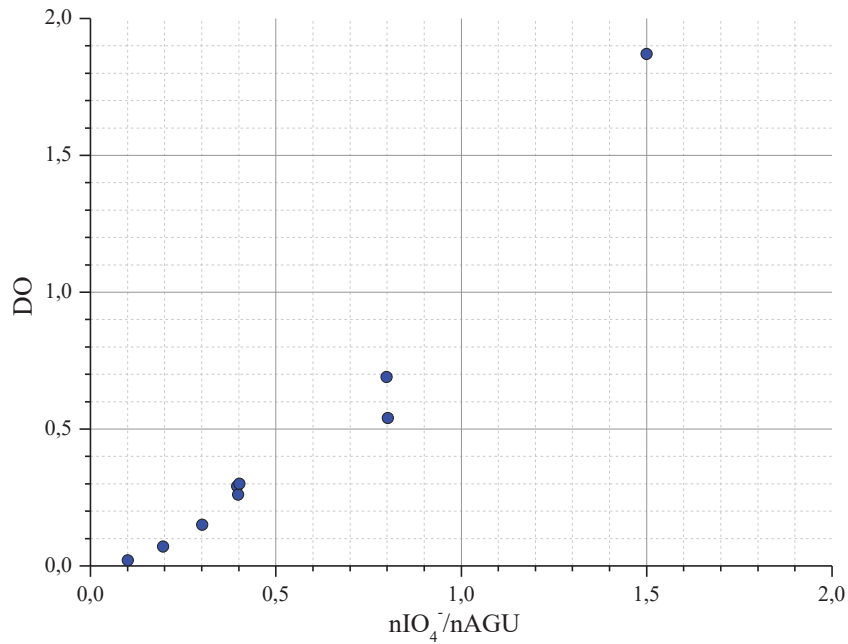
Annexe III. 21 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de la *para*-phénylène diamine (PDA) (solvant : DMSO-d<sub>6</sub>)Annexe III. 22 : Spectres RMN <sup>1</sup>H du P(SS-co-CMS)<sub>0,50(2)</sub> et du P(SS-co-PDA)<sub>0,50</sub> (DMSO-d<sub>6</sub>).



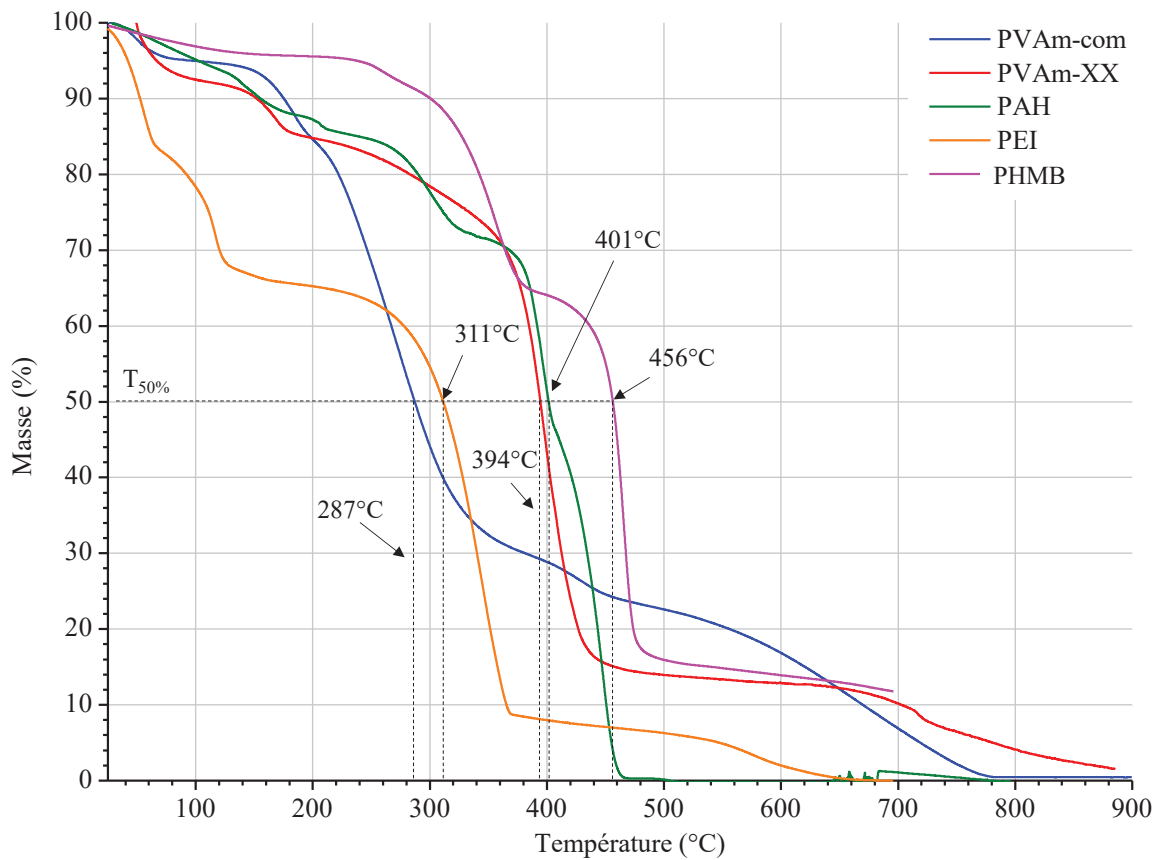
Annexe III. 23 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du  $\text{P}(\text{SS-co-PDA})_{0,25}$  et du copolymère  $\text{P}(\text{SS-co-CMS})_{0,25(3)}$  initial.



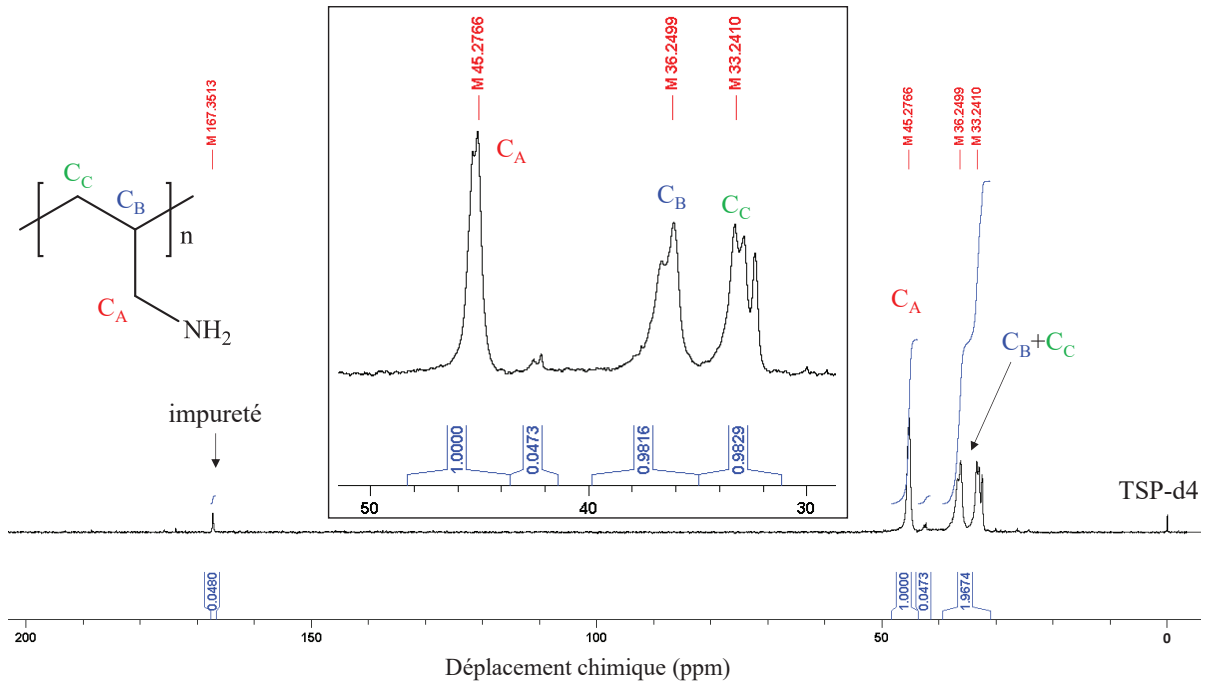
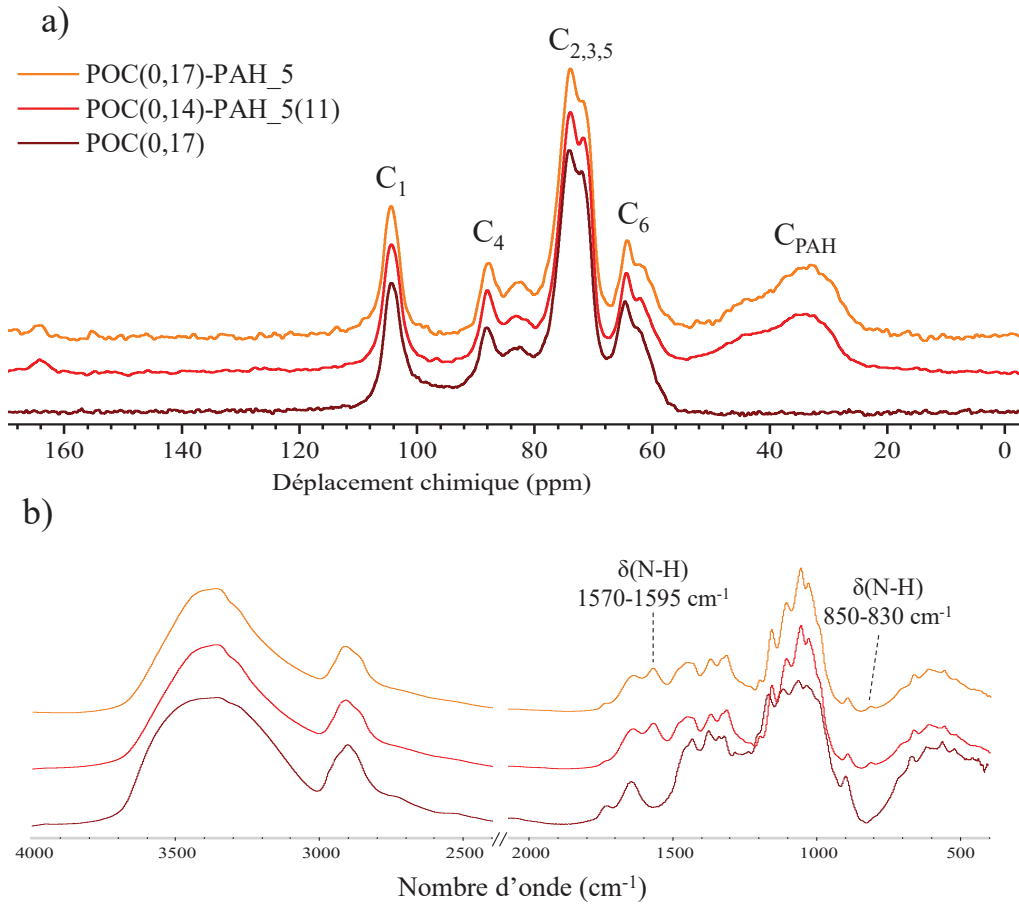
## Annexe du chapitre IV

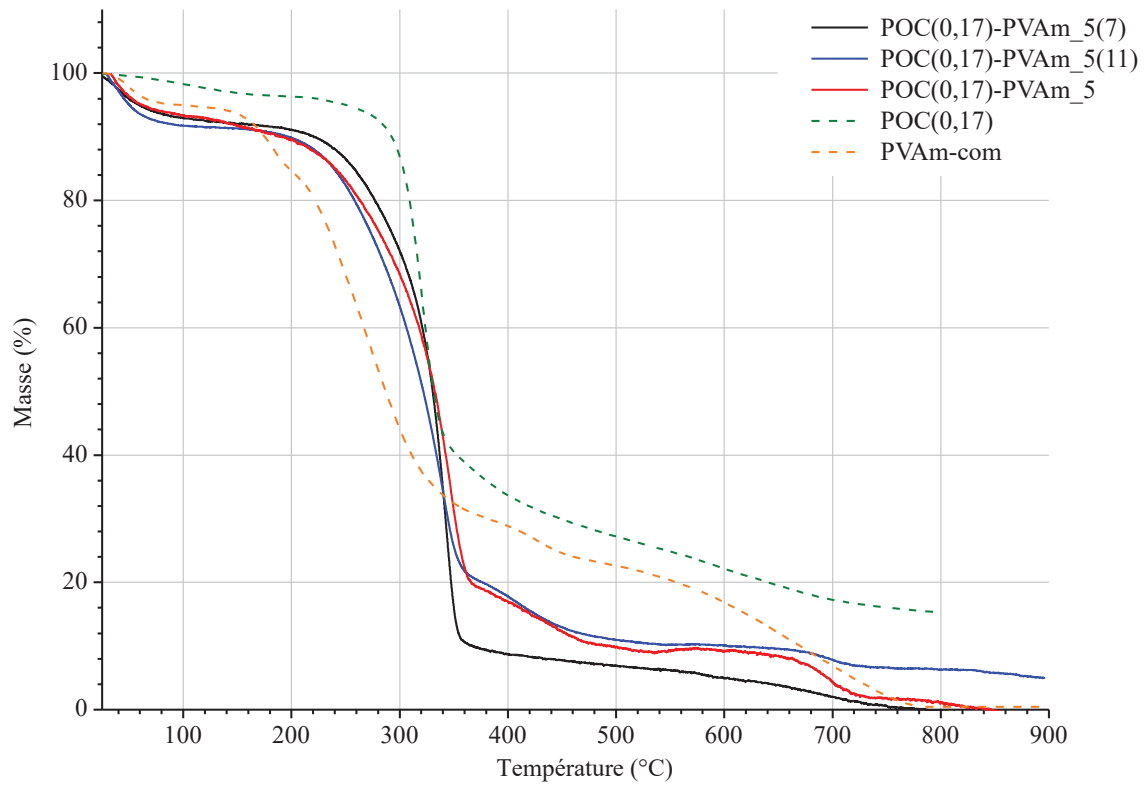


**Annexe IV. 1 : Evolution du DO mesuré par dosage pH métrique à l'hydroxylamine en fonction du nombre d'équivalents d'oxydant NaIO<sub>4</sub>.**



**Annexe IV. 2 : Thermogrammes des polyamines commerciales (He, 10°C/min)**

Annexe IV. 3 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de la PAH après purification par dialyse (solvant :  $\text{D}_2\text{O}$ ).Annexe IV. 4 : Comparaison des spectres des produits de couplage entre la POC et la PAH (5eq  $\text{nNH}_2/\text{nC=O}$ ) dans l'eau à  $\text{pH}=11$  et dans le DMSO : a) spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS, b) spectres FT-IR.



**Annexe IV. 5 : Thermogrammes (ATG) des produits de couplage POC-PVAm (lignes continues) comparés à la PVAm-Com et les POC(0,17) (pointillés).**

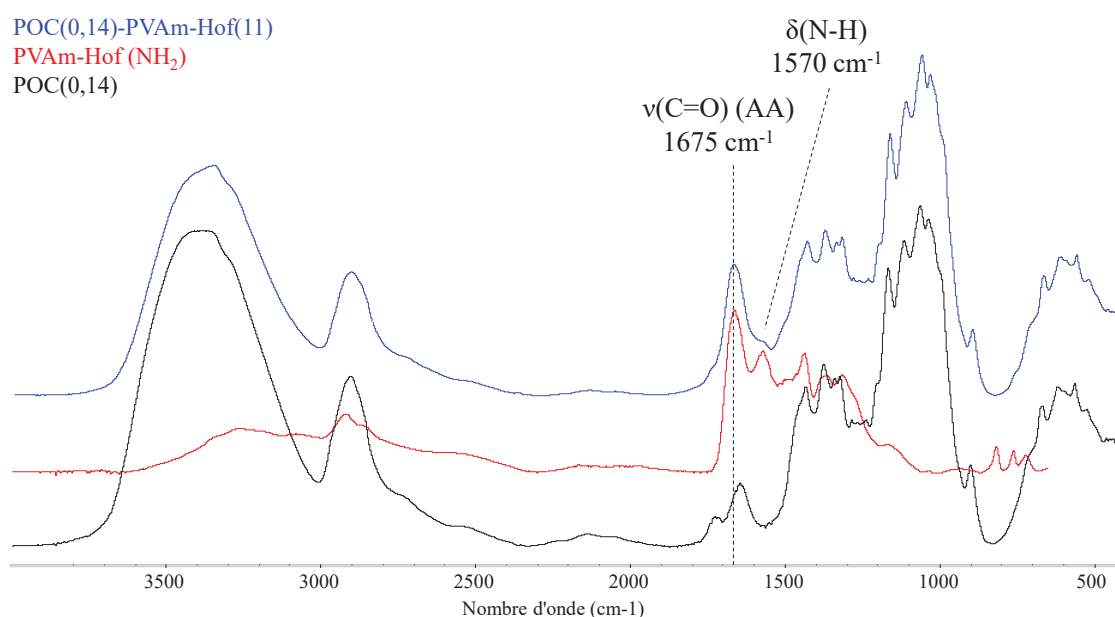
## Annexe IV. 6 : Couplage de la PVAm-Hof avec la cellulose oxydée

Le tableau en Annexe IV.6. 1 indique les paramètres utilisés pour effectuer cette réaction ainsi que le rendement massique obtenu. Un rendement massique de 90% est obtenu avec une masse finale de produit greffé supérieure à la masse de POC initialement introduite ( $R=m_{\text{finale}}/m_{\text{POC}}=1,08$ ). Ceci indique que du polymère a bien été greffé sur la cellulose oxydée.

## Annexe IV.6. 1 : Résultats de la réaction de couplage entre la PVAm-Hof et la POC(0,14).

Produit de couplage	DO POC	$F_A$ ( $^{13}\text{C}$ )	nNH <sub>2</sub> / nC=O	Solvant (pH)	Rendement massique	$R = \frac{m_f}{m_{\text{POC}}}$
POC(0,14)-PVAm-Hof(11)	0,14	0,77	2,8	H <sub>2</sub> O (11)	0,90	1,08

La caractérisation FT-IR présentée dans l'Annexe IV.6. 2 indique la présence d'une nouvelle bande d'absorption intense à 1675 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'une autre de faible intensité à 1570cm<sup>-1</sup>. Ces bandes correspondent respectivement aux vibrations des liaisons C=O et N-H présentes dans le polyélectrolyte PVAm-Hof et dont la caractérisation est décrite dans la partie III.2 (page 120).



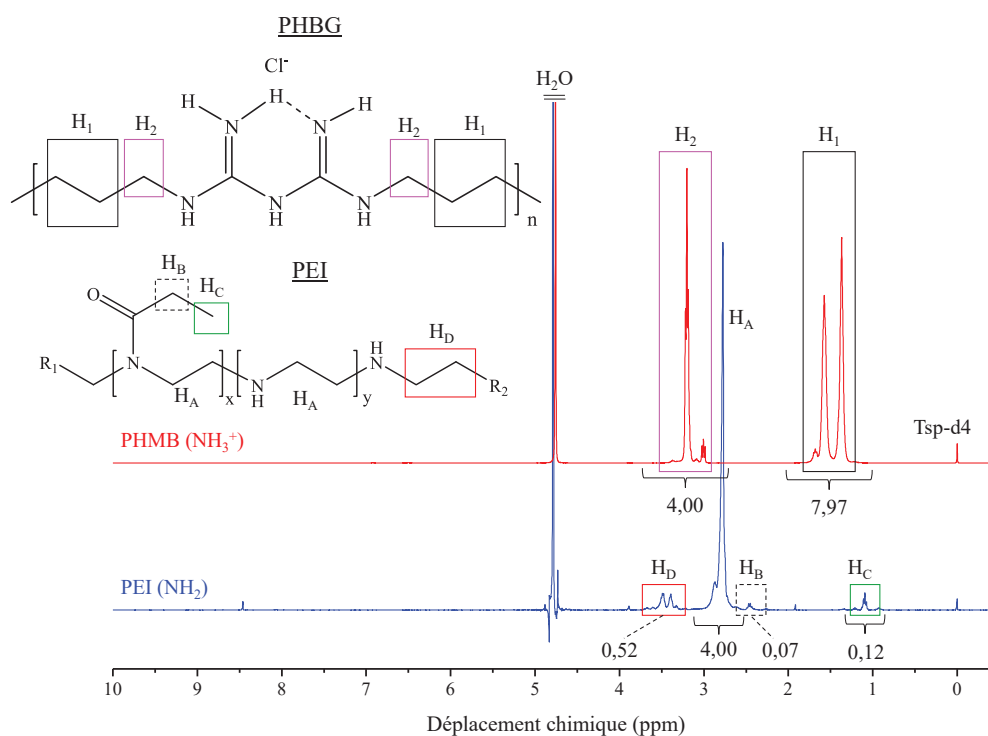
## Annexe IV.6. 2 : Spectres FT-IR des réactifs et du produit de couplage entre la POC et l'homopolymère PVAm-Hof après réaction de Hofmann.

La bande d'absorption à 1675 cm<sup>-1</sup> peut être distinguée de celle de l'eau par son intensité ainsi que par un nombre d'onde légèrement plus élevé ( $\delta(\text{O-H})$  à 1640 ppm). Le produit POC(0,14)-PVAm-Hof(11) a été séché à 50°C durant 5 jours et aucune variation du signal n'a été observée, confirmant qu'il ne s'agit pas d'eau. Les analyses FT-IR permettent de conclure que le greffage du copolyélectrolyte PVAm-Hof sur la POC(0,14) a bien été réalisé.

## Annexe IV.7 : Caractérisations de la PEI et de la PHMB

Deux polyamines supplémentaires couramment utilisées dans la littérature ont été caractérisées dans l'optique d'être couplées avec la POC par AR : le poly(éthylèneimine) linéaire (PEI) et le poly(hexaméthylène biguanide hydrochloride) (PHMB). Cette approche vise à démontrer qu'une large sélection de polyamines peut être greffée sur les POC. Le PEI possède un caractère polyélectrolyte similaire à la PVAm<sup>225,230</sup> (Figure IV. 5, page 163) et le PHMB est un biocide hydrosoluble peu toxique et peu coûteux possédant des fonctions amines (II) et imines susceptibles de réagir par AR. Le groupement biguanide possède un caractère basique fort avec un pKa compris entre 11<sup>231</sup> et 13<sup>232</sup> alors que son homologue protoné agit comme un acide (pKa~3). Cette sous partie décrit la caractérisation de la PEI et de la PHMB de manière succincte.

L'Annexe IV.7. 1 présente les spectres RMN <sup>1</sup>H de la PEI ainsi que de la PHMB avec les attributions et les intégrales des différents pics.

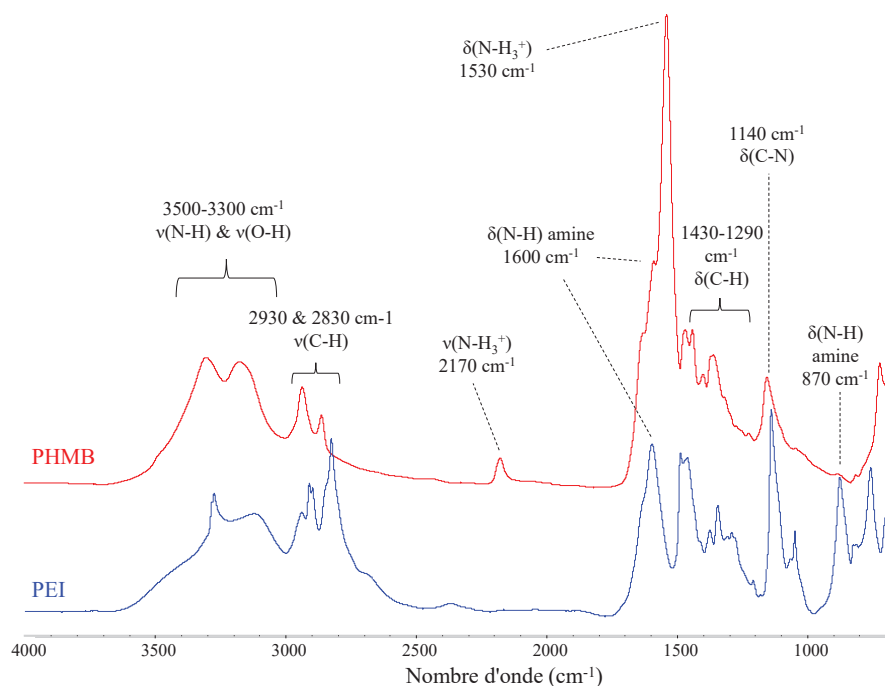


**Annexe IV.7. 1 : Spectres RMN <sup>1</sup>H du poly(éthylèneimine) (PEI) linéaire et du poly(hexaméthylène biguanide hydrochloride) (PHMB).**

Le signal principal des hydrogènes aliphatiques de la PEI est situé à 2,79 ppm (H<sub>A</sub>) et coexiste avec d'autres pics de plus faibles intensités. Les signaux situés à 1,11 et 2,45 ppm correspondent respectivement à H<sub>B</sub> et H<sub>C</sub> des unités poly(2-ethyl-2-oxazoline) qui est le précurseur à partir duquel la PEI est habituellement synthétisée via une hydrolyse acide ou basique.<sup>233</sup> Les pics à 3,4 et 3,5 ppm sont quant à eux attribués aux atomes d'hydrogène des extrémités de chaînes (H<sub>D</sub>).

La PHMB possède trois pics à 1,37, 1,58 et 3,20 ppm qui sont les signaux des H aliphatiques de la chaîne hexaméthylène. Les atomes d'hydrogène les plus proches des fonctions guanidine ( $H_2$ ) sont logiquement plus déblindés et donc attribuables au pic à 3,20 ppm, les autres signaux correspondant alors aux  $H_1$  plus éloignés des hétéroatomes.<sup>234</sup> Le calcul des intégrales permet de confirmer cette attribution.

Les fonctions protonées sont aussi visibles sur les spectres FT-IR de l'Annexe IV.7. 2 dans le cas de la PHMB avec une bande intense situé à  $1530\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'à  $2170\text{ cm}^{-1}$ .



**Annexe IV.7. 2 : Spectres FT-IR de la poly(éthylèneimine) linéaire (PEI) et de la poly(hexaméthylène biguanide hydrochloride) (PHMB).**

Le PEI possède quant à lui un spectre similaire à celui de la poly(vinylamine) commerciale pour la région spectrale entre  $500$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$ . On observe cependant la présence supplémentaire d'un pic à  $1140\text{ cm}^{-1}$  attribué à la bande de déformation des liaisons C-N présentes en plus grand nombre dans le PEI. La bande à  $3272\text{ cm}^{-1}$  est certainement liée à la liaison N-H de l'amine secondaire alors que celle située à  $2820\text{ cm}^{-1}$  est plus intense que pour les autres polyamines. Ceci peut être expliqué par la présence de liaisons  $\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$  des fonctions  $\text{CH}_2\text{-N}$  absorbant à cette fréquence pour le PEI.

Les analyses thermogravimétriques du PEI et de la PHMB données dans l'Annexe IV. 2 indiquent une valeur de  $T_{50\%}$  relativement faible pour le PEI avec une valeur de  $311^\circ\text{C}$ . Le PHMB possède quant à lui un  $T_{50\%}$  de  $456^\circ\text{C}$ , ce qui est la valeur la plus haute parmi les polyamines commerciales.

Les caractérisations des polyamines commerciales utilisées pour la fonctionnalisation des POC ont montré que la protonation pouvait être suivie par RMN  $^1\text{H}$  liquide et par spectroscopie FT-IR à l'état solide. La spectroscopie infrarouge est donc une technique qui peut permettre d'analyser rapidement et simplement les produits de couplage afin de déterminer s'ils contiennent des polyélectrolytes.

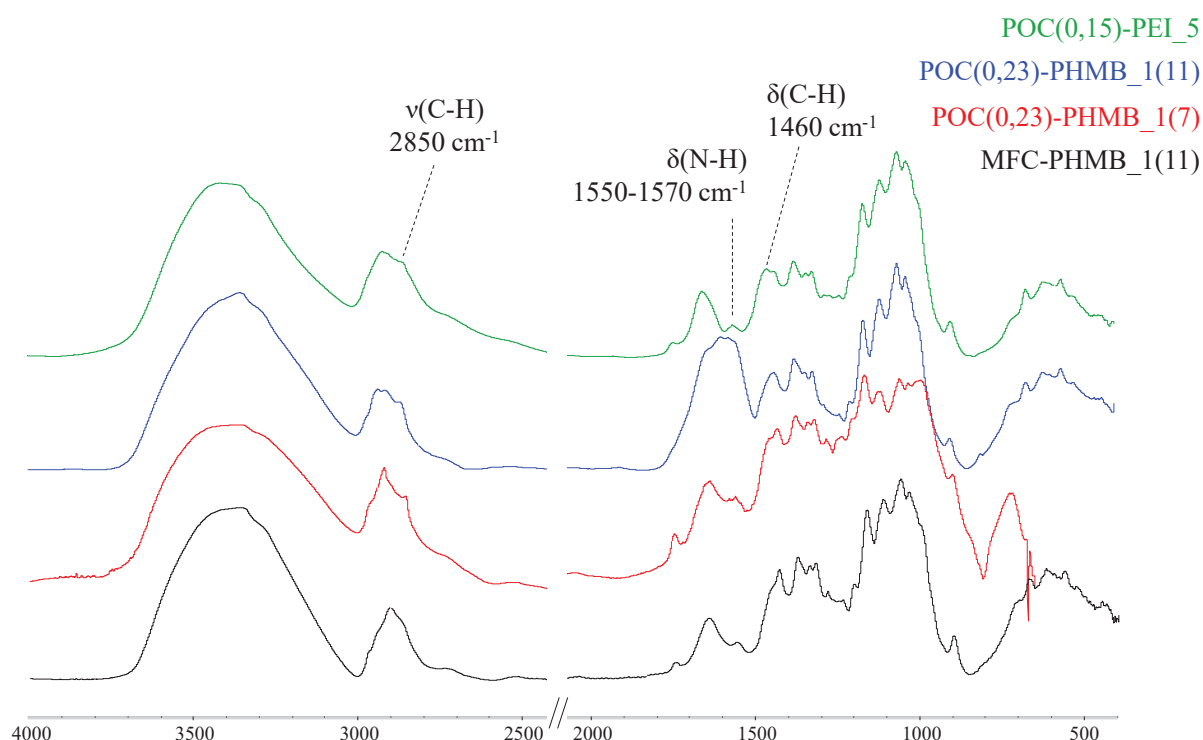
## Annexe IV. 8 : Couplage des POC avec la PEI et la PHMB.

Dans le but de démontrer la versatilité de cette méthode de couplage, des expériences ont été réalisées avec deux autres polyélectrolytes aminés commerciaux d'utilisation courante : la poly(hexaméthylène biguanide hydrochloride) (PHMB) et la poly(éthylène imine) (PEI) linéaire. La PEI est soluble dans l'eau à température supérieure à 60°C ainsi que dans l'éthanol, solvant dans lequel le test de couplage a donc été réalisé. Les produits des synthèses sont détaillés dans la table en Annexe IV.8. 1.

**Annexe IV.8. 1 : Paramètre des couplages entre les POC et la PEI linéaire ainsi que la PHMB dans l'eau (pH=11) ou dans l'éthanol.**

Produit de couplage	DO POC	nNH <sub>2</sub> / nC=O	Solvant (pH)	Rendement massique	$R = \frac{m_f}{m_{POC}}$
POC(0,15)-PEI_5	0,15	9	EtOH	0,68	0,94
POC(0,23)-PHMB_1(11)	0,23	1	H <sub>2</sub> O (11)	0,78	1,03
POC(0,23)-PHMB_1(7)	0,23	1	H <sub>2</sub> O (7)	0,53	0,70
MFC-PHMB_1(11)	0	-	H <sub>2</sub> O (11)	0,70	0,88

L'Annexe IV.8. 2 présente les spectres FT-IR des produits de couplage entre les POC de DO 0,15 ou 0,23 avec les polyamines PEI ou PHMB dans l'éthanol ou l'eau.



**Annexe IV.8. 2 : Spectres FT-IR des produits de couplage entre les POC et le PEI ou le PHMB**

Dans le cas du couplage du PHMB, on observe la présence d'une bande à 1550 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration de déformation des liaisons N-H. Elle est peu visible pour le couplage à pH=7 et plus

intense pour le couplage réalisé à pH=11. De plus, la bande d'absorption située à  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations  $\nu(\text{C-H})$  du squelette carboné du PHMB. Les travaux de Blackburn *et al.*<sup>232</sup> ont montré que la PHMB pouvait s'adsorber sur la cellulose par le biais d'interactions électrostatiques et de liaisons hydrogènes. Le spectre noir confirme que c'est bien le cas lorsque l'on met en contact la cellulose non oxydée avec le PHMB dans les mêmes conditions de réaction. Les résultats des analyses FT-IR nous permettent donc de conclure que le PHMB s'adsorbe à la surface de la cellulose, oxydée ou non, à pH neutre mais qu'elle peut être couplée par AR à pH=11.

Le spectre du POC(0,15)-PEI\_5 présente aussi un pic à  $1550\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité plus faible que pour le PHMB ainsi qu'un signal à  $1460\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de la liaison C-H. Comme pour le PHMB, le pic à  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspond aux  $\nu(\text{C-H})$  du squelette carboné du PEI. Ces signaux indiquent que le nombre d'hydrogènes aliphatiques a augmenté dans le produit final et donc que le greffage entre la POC et le PEI dans l'éthanol a eu lieu. Cependant, lorsque l'on compare les analyses FT-IR entre les différentes polyamines, il semble que le greffage du PEI soit moins important, à fortiori si l'on prend en compte le nombre d'équivalents molaires en amines/aldéhydes qui est de 9 comparé au PAH ou à la PVAm-com. Des études complémentaires sont nécessaires afin d'étudier si l'utilisation d'une amine secondaire influence négativement sa réactivité vis-à-vis des aldéhydes.



# Annexe du chapitre V

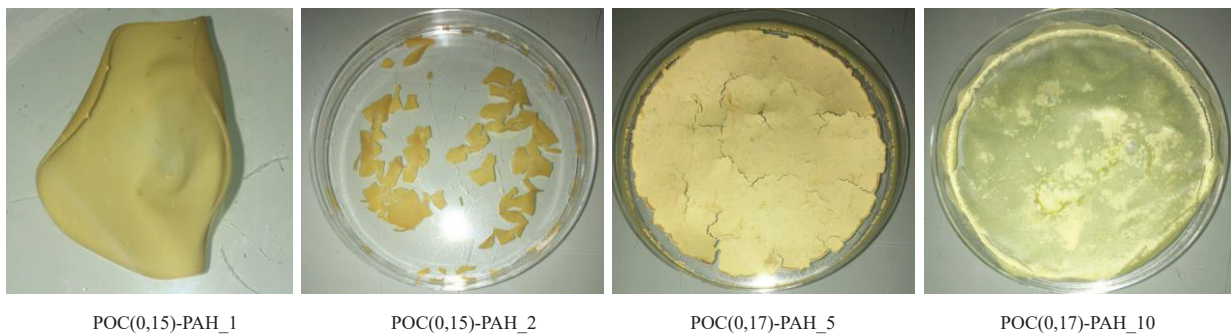
## Annexe V.1 : Formation de membranes POC-PAH.

Les membranes POC-PAH, dont les caractéristiques sont présentées dans l'Annexe V.1 1, ont été obtenues par évaporation et possèdent de nombreux défauts comme le montre l'Annexe V.1 2.

**Annexe V.1 1: Caractéristiques des membranes POC-PAH réalisées dans l'eau à pH=11, puis évaporées à pression et température ambiantes.  $W_{PAH}$  est la fraction massique de PAH introduite lors de la réaction de couplage.**

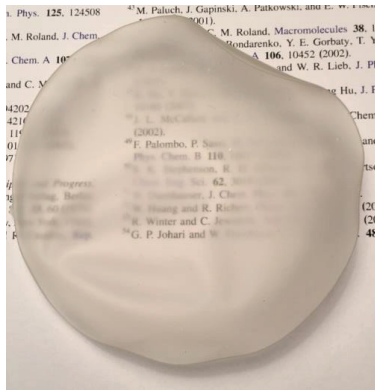
Membrane	IEC introduit (meq.g <sup>-1</sup> )	nNH <sub>2</sub> /nC=O	W <sub>PAH</sub> introduit	e (μm)
POC(0,17)-PAH_1	1,11	1,1	0,06	200
POC(0,17)-PAH_2	2,12	2,3	0,11	200
POC(0,17)-PAH_5	5,00	6,7	0,29	100
POC(0,17)-PAH_10	10,00	22,4	0,57	70

Les membranes POC-PAH présentent une fragmentation (POC(0,17)-PAH\_2 et POC(0,17)-PAH\_5) ou une forte rétractation qui influe sur leur épaisseur pour POC(0,17)-PAH\_1 et POC(0,17)-PAH\_2. Les membranes possédant les valeurs de  $W_{PAH}$  introduit les plus élevées possèdent une faible tenue mécanique avec une tendance à s'effriter lors de la manipulation. Enfin, des inhomogénéités sont observées sur la membrane POC(0,17)-PAH\_10, suggérant que le matériau contient des zones de concentration en amine plus élevées et d'autres plus pauvres. Pour cette raison, les caractérisations des membranes POC-PAH n'ont pu être réalisées.

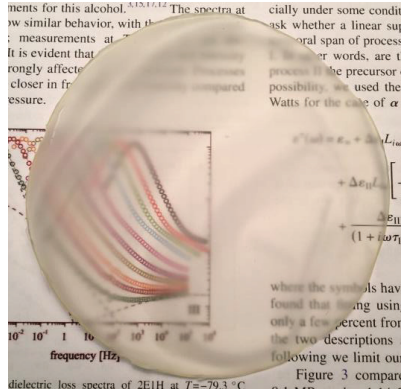


**Annexe V.1 2 : Aspect des membranes POC-PAH après séchage à température et pression ambiantes.**

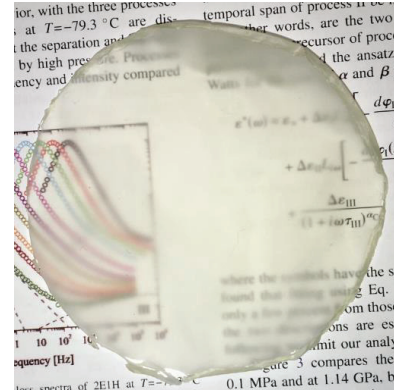
## Annexe du chapitre V



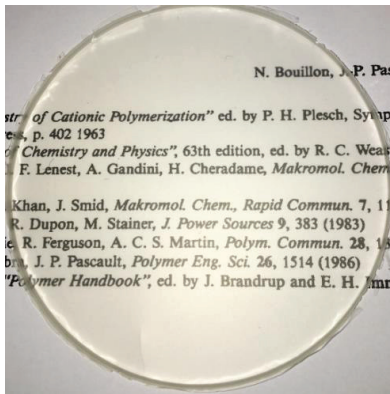
MFC



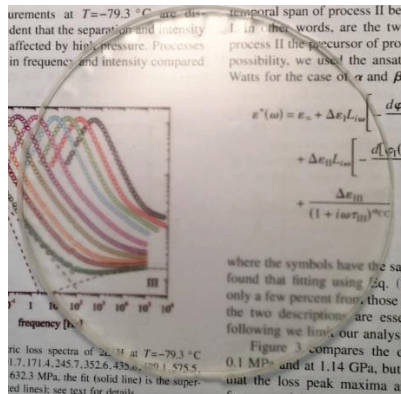
POC(0,15)-XX\_0,09



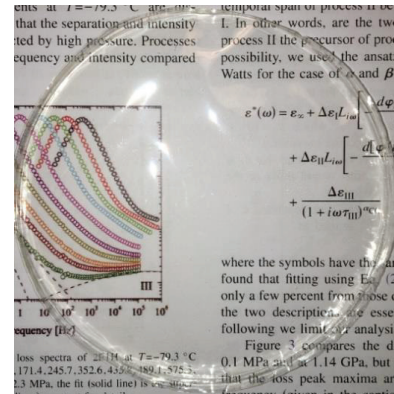
POC(0,15)-XX\_0,21



POC(0,15)-XX\_0,43



POC(0,15)-XX\_0,85



XX

### Annexe V. 2 : Aspect des membranes POC-XX sèches, avant purification et acidification.



### Annexe V. 3 : Dissolution de la membrane POC(0,15)-XX\_0,85 durant les étapes de lavage.



# Références bibliographiques



# Références Bibliographiques

- 1 UNFCCC. *Qu'est-ce que l'Accord de Paris ?*, <<https://unfccc.int/fr/process-and-meetings/l-accord-de-paris/qu-est-ce-que-l-accord-de-paris#>> (2018).
- 2 GIEC. *Global Warming of 1.5°C - Summary for Policymakers*, <<https://www.ipcc.ch/sr15/>> (2018).
- 3 Staffell, I. *et al.* The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy & Environmental Science* **12**, 463-491, doi:10.1039/C8EE01157E (2019).
- 4 Kraytsberg, A. & Ein-Eli, Y. Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Energy & Fuels* **28**, 7303-7330, doi:10.1021/ef501977k (2014).
- 5 O'Hayre, R., Cha, S. W., Colella, W. & Prinz, F. B. in *Fuel Cell Fundamentals* 1-24 (2016).
- 6 Sheldon, R. A. The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability. *Green Chemistry* **19**, 18-43, doi:10.1039/C6GC02157C (2017).
- 7 Thomas, B. *et al.* Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. *Chemical Reviews* **118**, 11575-11625, doi:10.1021/acs.chemrev.7b00627 (2018).
- 8 Blasco, E., Sims, M. B., Goldmann, A. S., Sumerlin, B. S. & Barner-Kowollik, C. 50th Anniversary Perspective: Polymer Functionalization. *Macromolecules* **50**, 5215-5252, doi:10.1021/acs.macromol.7b00465 (2017).
- 9 Barner-Kowollik, C. *et al.* "Clicking" Polymers or Just Efficient Linking: What Is the Difference? *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 60-62, doi:<https://doi.org/10.1002/anie.201003707> (2011).
- 10 Laschewsky, A. Recent trends in the synthesis of polyelectrolytes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **17**, 56-63, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.08.001> (2012).
- 11 Shaplov, A. S. *et al.* Polymeric Ionic Liquids: Comparison of Polycations and Polyanions. *Macromolecules* **44**, 9792-9803, doi:10.1021/ma2014518 (2011).
- 12 Chen, T.-Y. & Leddy, J. Ion Exchange Capacity of Nafion and Nafion Composites. *Langmuir* **16**, 2866-2871, doi:10.1021/la991094x (2000).
- 13 Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science* **36**, 1629-1648, doi:<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007> (2011).
- 14 Obadia, M. M. & Drockenmuller, E. Poly(1,2,3-triazolium)s: a new class of functional polymer electrolytes. *Chemical Communications* **52**, 2433-2450, doi:10.1039/C5CC09861K (2016).
- 15 Ohno, H. Design of Ion Conductive Polymers Based on Ionic Liquids. *Macromolecular Symposia* **249-250**, 551-556, doi:10.1002/masy.200750435 (2007).
- 16 Su, W.-F. in *Principles of Polymer Design and Synthesis* (ed Wei-Fang Su) 137-183 (Springer Berlin Heidelberg, 2013).
- 17 Garra, P. *et al.* Redox two-component initiated free radical and cationic polymerizations: Concepts, reactions and applications. *Progress in Polymer Science* **94**, 33-56, doi:<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.04.003> (2019).
- 18 Székely, A. & Klussmann, M. Molecular Radical Chain Initiators for Ambient- to Low-Temperature Applications. *Chemistry – An Asian Journal* **14**, 105-115, doi:10.1002/asia.201801636 (2019).

## Références Bibliographiques

- 19 Su, W.-F. in *Principles of Polymer Design and Synthesis* (ed Wei-Fang Su) 233-265 (Springer Berlin Heidelberg, 2013).
- 20 Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K. & Saban, M. Narrow Polydispersity Polystyrene by a Free-Radical Polymerization Process-Rate Enhancement. *Macromolecules* **27**, 7228-7229, doi:10.1021/ma00102a039 (1994).
- 21 Coughlin, J. E., Reisch, A., Markarian, M. Z. & Schlenoff, J. B. Sulfonation of polystyrene: Toward the “ideal” polyelectrolyte. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **51**, 2416-2424, doi:10.1002/pola.26627 (2013).
- 22 Kučera, F. & Jančář, J. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: A review. *Polymer Engineering & Science* **38**, 783-792, doi:10.1002/pen.10244 (1998).
- 23 Balding, P., Cueto, R., Russo, P. S. & Gutekunst, W. R. Synthesis of perfectly sulfonated sodium polystyrene sulfonate over a wide molar mass range via reversible-deactivation radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **57**, 1527-1537, doi:10.1002/pola.29415 (2019).
- 24 Baigl, D., Seery, T. A. P. & Williams, C. E. Preparation and Characterization of Hydrosoluble, Partially Charged Poly(styrenesulfonate)s of Various Controlled Charge Fractions and Chain Lengths. *Macromolecules* **35**, 2318-2326, doi:10.1021/ma011707o (2002).
- 25 Keoshkerian, B., Georges, M. K. & Boils-Boissier, D. Living Free-Radical Aqueous Polymerization. *Macromolecules* **28**, 6381-6382, doi:10.1021/ma00122a058 (1995).
- 26 Mannan, M. A., Fukuda, K. & Miura, Y. Living Radical Polymerization of Sodium 4-Styrenesulfonate Mediated by New Water-Soluble Nitroxides. *Polymer Journal* **39**, 500-501, doi:10.1295/polymj.PJ2006221 (2007).
- 27 Iddon, P. D., Robinson, K. L. & Armes, S. P. Polymerization of sodium 4-styrenesulfonate via atom transfer radical polymerization in protic media. *Polymer* **45**, 759-768, doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.030 (2004).
- 28 Choi, C.-K. & Kim, Y.-B. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrenesulfonic Acid Sodium Salts (SSNa) in Aqueous Phase. *Polymer Bulletin* **49**, 433-439, doi:10.1007/s00289-003-0130-7 (2003).
- 29 Tsarevsky, N., Pintauer, T. & Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization of ionic monomers in aqueous solution: Mechanistic studies and synthesis. *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry* **43**, 203-204 (2002).
- 30 Kotlarchik, C. & Minsk, L. M. Preparation of high molecular weight poly(vinylaniline). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **13**, 1743-1744, doi:10.1002/pol.1975.170130724 (1975).
- 31 Xu, Z., Wang, S., Wang, L., Fang, Z. & Wang, X. Preparation and Pyroelectric Properties of Poly(pentafluorostyrene)-r-Poly(4-vinylaniline) Copolymer Films. *Macromolecular Symposia* **261**, 144-147, doi:doi:10.1002/masy.200850119 (2008).
- 32 Rebelo, A. R. *et al.* Poly(4-vinylaniline)/Polyaniline Bilayer-Functionalized Bacterial Cellulose for Flexible Electrochemical Biosensors. *Langmuir* **35**, 10354-10366, doi:10.1021/acs.langmuir.9b01425 (2019).
- 33 Koromilas, N. D., Lainioti, G. C., Oikonomou, E. K., Bokias, G. & Kallitsis, J. K. Synthesis and self-association in dilute aqueous solution of hydrophobically modified polycations and polyampholytes based on 4-vinylbenzyl chloride. *European Polymer Journal* **54**, 39-51, doi:https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.009 (2014).
- 34 Verrier-Charleux, B., Graillat, C., Chevalier, Y., Pichot, C. & Revillon, A. Synthesis and characterization of emulsifier-free quaternarized vinylbenzylchloride latexes. *Colloid and Polymer Science* **269**, 398-405, doi:10.1007/BF00654586 (1991).

## Références Bibliographiques

- 35 Lacroix-Desmazes, P., Delair, T., Pichot, C. & Boutevin, B. Synthesis of poly(chloromethylstyrene-*b*-styrene) block copolymers by controlled free-radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **38**, 3845-3854, doi:10.1002/1099-0518(20001101)38:21<3845::AID-POLA10>3.0.CO;2-4 (2000).
- 36 Kennemur, J. G. Poly(vinylpyridine) Segments in Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Versatility. *Macromolecules* **52**, 1354-1370, doi:10.1021/acs.macromol.8b01661 (2019).
- 37 Fréchet, J. M. J. & de Meftahi, M. V. Poly(vinyl pyridine)s: Simple reactive polymers with multiple applications. *British Polymer Journal* **16**, 193-198, doi:10.1002/pi.4980160407 (1984).
- 38 Takemoto, K. Preparation and Polymerization of Vinyl Heterocyclic Compounds. *Journal of Macromolecular Science, Part C* **5**, 29-102, doi:10.1080/15583727008085364 (1970).
- 39 Saito, R., Saito, Y., Kamoshita, H. & Tokubuchi, Y. Stereoregular control of poly(4-vinyl pyridine) on free radical polymerization by using the inclusion complex with randomly methylated  $\beta$ -cyclodextrin. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **50**, 3444-3451, doi:10.1002/pola.26135 (2012).
- 40 Salamone, J., Snider, B. & Fitch, W. Communications to the Editor: Polymerization of 4-Vinylpyridinium Salts. II. Hydrogen-Transfer Polymerization. *Macromolecules* **3**, 707-709, doi:10.1021/ma60017a619 (1970).
- 41 Tsarevsky, N. V., Braunecker, W. A., Brooks, S. J. & Matyjaszewski, K. Rational Selection of Initiating/Catalytic Systems for the Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Basic Monomers in Protic Media: ATRP of 4-Vinylpyridine. *Macromolecules* **39**, 6817-6824, doi:10.1021/ma0609937 (2006).
- 42 Lunn, D. J. *et al.* Scalable synthesis of an architectural library of well-defined poly(acrylic acid) derivatives: Role of structure on dispersant performance. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **57**, 716-725, doi:10.1002/pola.29316 (2019).
- 43 Lorandi, F. *et al.* Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylic and Methacrylic Acids: Preparation of Acidic Polymers with Various Architectures. *ACS Macro Letters*, 693-699, doi:10.1021/acsmacrolett.0c00246 (2020).
- 44 Rintoul, I. & Wandrey, C. Polymerization of ionic monomers in polar solvents: kinetics and mechanism of the free radical copolymerization of acrylamide/acrylic acid. *Polymer* **46**, 4525-4532, doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.005 (2005).
- 45 Riahinezhad, M., Kazemi, N., McManus, N. & Penlidis, A. Effect of ionic strength on the reactivity ratios of acrylamide/acrylic acid (sodium acrylate) copolymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **131**, doi:10.1002/app.40949 (2014).
- 46 Sünbül, D., Paril, A., Alb, A. M., Catalgil-Giz, H. & Giz, A. T. Monomer and radical reactivity ratios in 4-vinylbenzenesulfonic acid sodium salt-acrylamide copolymerization in 0.1M NaCl solution. *Journal of Applied Polymer Science* **120**, 850-856, doi:10.1002/app.33134 (2010).
- 47 Tanaka, H. Copolymerization of cationic monomers with acrylamide in an aqueous solution. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **24**, 29-36, doi:10.1002/pola.1986.080240103 (1986).
- 48 Travas-Sejdic, J. & Easteal, A. Study of free-radical copolymerization of acrylamide with 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulphonic acid. *Journal of Applied Polymer Science* **75**, 619-628, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(20001131)75:5<619::AID-APP4>3.0.CO;2-E (2000).
- 49 Lawrence, P. G. & Lapitsky, Y. Ionically Cross-Linked Poly(allylamine) as a Stimulus-Responsive Underwater Adhesive: Ionic Strength and pH Effects. *Langmuir* **31**, 1564-1574, doi:10.1021/la504611x (2015).
- 50 Lewis, S. R. *et al.* Reactive nanostructured membranes for water purification. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 8577, doi:10.1073/pnas.1101144108 (2011).



- 51 Laible, R. C. Allyl Polymerizations. *Chemical Reviews* **58**, 807-843, doi:10.1021/cr50023a001 (1958).
- 52 Kulkarni, M. G. K., Sandeep Thakaji. An improved process for the preparation of crosslinked polyallylamine polymer. India patent (2005).
- 53 Ayusman, S. S., Liu. Process for polymerization of allylic compounds. United States patent (2000).
- 54 Singh, G., Pal & Godbole, H., Madhav. Process for the preparation of cross-linked polyallylamine polymer. (2009).
- 55 Zhao, H. C., Wu, X. T., Tian, W. W. & Ren, S. T. Synthesis and Thermal Property of Poly(Allylamine Hydrochloride). *Advanced Materials Research* **150-151**, 1480-1483, doi:10.4028/[www.scientific.net/AMR.150-151.1480](http://www.scientific.net/AMR.150-151.1480) (2011).
- 56 Harada, S. & Hasegawa, S. Homopolymerization of monoallylammonium salts with azo-initiators. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **5**, 27-31, doi:10.1002/marc.1984.030050104 (1984).
- 57 Butler, G. B. & Angelo, R. J. Preparation and Polymerization of Unsaturated Quaternary Ammonium Compounds. VIII. A Proposed Alternating Intramolecular-Intermolecular Chain Propagation1. *Journal of the American Chemical Society* **79**, 3128-3131, doi:10.1021/ja01569a037 (1957).
- 58 Jaeger, W., Bohrisch, J. & Laschewsky, A. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms—Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science* **35**, 511-577, doi:<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.002> (2010).
- 59 Avci, D. & Mathias, L. J. Synthesis and cyclopolymerization of novel allyl-acrylate quaternary ammonium salts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **37**, 901-907, doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19990401)37:7<901::AID-POLA6>3.0.CO;2-U (1999).
- 60 Wandrey, C., Hernández-Barajas, J. & Hunkeler, D. in *Radical Polymerisation Polyelectrolytes* (eds I. Capek *et al.*) 123-183 (Springer Berlin Heidelberg, 1999).
- 61 Vuillaume, P. Y., Jonas, A. M. & Laschewsky, A. Ordered Polyelectrolyte “Multilayers”. 5. Photo-Cross-Linking of Hybrid Films Containing an Unsaturated and Hydrophobized Poly(diallylammonium) Salt and Exfoliated Clay. *Macromolecules* **35**, 5004-5012, doi:10.1021/ma012095a (2002).
- 62 Ruppelt, D., Kötz, J., Jaeger, W., Friberg, S. E. & Mackay, R. A. Influence of Cationic Polyelectrolytes on Structure Formation in Lamellar Liquid Crystalline Systems. *Langmuir* **13**, 3316-3319, doi:10.1021/la9610258 (1997).
- 63 Amjad, Z. M., William F. . Stabilization of metal ions with terpolymers containing styrene sulfonic acid US patent (1988).
- 64 Green, M. D. & Long, T. E. Designing Imidazole-Based Ionic Liquids and Ionic Liquid Monomers for Emerging Technologies. *Polymer Reviews* **49**, 291-314, doi:10.1080/15583720903288914 (2009).
- 65 Santanakrishnan, S. & Hutchinson, R. A. Free-Radical Polymerization of N-Vinylimidazole and Quaternized Vinylimidazole in Aqueous Solution. *Macromolecular Chemistry and Physics* **214**, 1140-1146, doi:10.1002/macp.201300044 (2013).
- 66 Green, M. D. *et al.* Tailoring macromolecular architecture with imidazole functionality: A perspective for controlled polymerization processes. *European Polymer Journal* **47**, 486-496, doi:<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.09.035> (2011).
- 67 Bamford, C. H. & Schofield, E. Non-classical free-radical polymerization: 3. Diffusion-control in degradative addition. *Polymer* **24**, 433-438, doi:[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90030-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(83)90030-7) (1983).
- 68 Bamford, C. H. & Schofield, E. Non-classical free-radical polymerization: Degradative addition to monomer in the polymerization of 1-vinylimidazole. *Polymer* **22**, 1227-1235, doi:[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(81\)90138-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(81)90138-5) (1981).

- 69 Chapiro, A. Peculiar aspects of the free-radical polymerization of 1-vinylimidazole. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* **40**, 89-93, doi:https://doi.org/10.1016/1359-0197(92)90063-L (1992).
- 70 Drean, M., Guegan, P., Jerome, C., Rieger, J. & Debuigne, A. Far beyond primary poly(vinylamine)s through free radical copolymerization and amide hydrolysis. *Polymer Chemistry* **7**, 69-78, doi:10.1039/C5PY01325A (2016).
- 71 Pinschmidt Jr, R. K. Polyvinylamine at last. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **48**, 2257-2283, doi:10.1002/pola.23992 (2010).
- 72 Novak, B. M. & Cafmeyer, J. T. Meta-Stable Enamines: Synthesis of Simple Enamines via Catalytic Isomerization of Allylic Amine Substrates and Their Polymerization Behavior. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 11083-11084, doi:10.1021/ja011609i (2001).
- 73 Dréan, M. *et al.* Controlled Synthesis of Poly(vinylamine)-Based Copolymers by Organometallic-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules* **49**, 4817-4827, doi:10.1021/acs.macromol.6b00992 (2016).
- 74 Maki, Y., Mori, H. and Endo, T. Controlled RAFT Polymerization of N-Vinylphthalimide and its Hydrazinolysis to Poly(vinyl amine). *Macromolecular Chemistry and Physics* **208**, 2589-2599, doi:10.1002/macp.200700330 (2007).
- 75 Gu, L., Zhu, S., Hrymak, A. N. & Pelton, R. H. Kinetics and modeling of free radical polymerization of N-vinylformamide. *Polymer* **42**, 3077-3086, doi:https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00654-6 (2001).
- 76 Pinschmidt, R. K. *et al.* N-Vinylformamide – Building Block for Novel Polymer Structures. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **34**, 1885-1905, doi:10.1080/10601329708010315 (1997).
- 77 Witek, E., Pazdro, M. & Bortel, E. Mechanism for Base Hydrolysis of Poly(N-vinylformamide). *Journal of Macromolecular Science, Part A* **44**, 503-507, doi:10.1080/10601320701235461 (2007).
- 78 Tanaka, H. & Senju, R. Preparation of Polyvinylamine by the Hofmann Degradation of Polyacrylamide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **49**, 2821-2823, doi:10.1246/bcsj.49.2821 (1976).
- 79 Tanaka, H. Hofmann reaction of polyacrylamide: Relationship between reaction condition and degree of polymerization of polyvinylamine. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **17**, 1239-1245, doi:doi:10.1002/pol.1979.170170427 (1979).
- 80 El Achari, A., Coqueret, X., Lablache-Combiere, A. & Loucheux, C. Preparation of polyvinylamine from polyacrylamide: a reinvestigation of the hofmann reaction. *Die Makromolekulare Chemie* **194**, 1879-1891, doi:doi:10.1002/macp.1993.021940703 (1993).
- 81 Okayasu, T., Hibino, T. & Nishide, H. Free Radical Polymerization Kinetics of Vinylsulfonic Acid and Highly Acidic Properties of its Polymer. *Macromolecular Chemistry and Physics* **212**, 1072-1079, doi:10.1002/macp.201000773 (2011).
- 82 David, G., Negrell-Guirao, C., Iftene, F., Boutevin, B. & Chougrani, K. Recent progress on phosphonate vinyl monomers and polymers therefore obtained by radical (co)polymerization. *Polymer Chemistry* **3**, 265-274, doi:10.1039/C1PY00276G (2012).
- 83 Millaruelo, M., Steinert, V., Komber, H., Klopsch, R. & Voit, B. Synthesis of Vinylphosphonic Acid Anhydrides and their Copolymerization with Vinylphosphonic Acid. *Macromolecular Chemistry and Physics* **209**, 366-374, doi:doi:10.1002/macp.200700377 (2008).
- 84 Huber, T. *et al.* A critical review of all-cellulose composites. *Journal of Materials Science* **47**, 1171-1186, doi:10.1007/s10853-011-5774-3 (2012).
- 85 Credou, J. & Berthelot, T. Cellulose: from biocompatible to bioactive material. *Journal of Materials Chemistry B* **2**, 4767-4788, doi:10.1039/C4TB00431K (2014).

- 86 Gadim, T. D. O. *et al.* Protonic conductivity and fuel cell tests of nanocomposite membranes based on bacterial cellulose. *Electrochimica Acta* **233**, 52-61, doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.145> (2017).
- 87 Lavoine, N. & Bergström, L. Nanocellulose-based foams and aerogels: processing, properties, and applications. *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 16105-16117, doi:10.1039/C7TA02807E (2017).
- 88 Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y. & Isogai, A. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules* **10**, 162-165, doi:10.1021/bm801065u (2009).
- 89 Baley, C. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **33**, 939-948, doi:[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00040-4) (2002).
- 90 Pérez, S. & Samain, D. in *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* Vol. 64 (ed Derek Horton) 25-116 (Academic Press, 2010).
- 91 Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. & Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition* **44**, 3358-3393, doi:10.1002/anie.200460587 (2005).
- 92 Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. & Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* **40**, 3941-3994, doi:10.1039/C0CS00108B (2011).
- 93 VanderHart, D. L. & Atalla, R. H. in *The Structures of Cellulose* Vol. 340 *ACS Symposium Series* Ch. 5, 88-118 (American Chemical Society, 1987).
- 94 Habibi, Y., Lucia, L. A. & Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews* **110**, 3479-3500, doi:10.1021/cr900339w (2010).
- 95 Zugenmaier, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Progress in Polymer Science* **26**, 1341-1417, doi:[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00019-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00019-3) (2001).
- 96 Siqueira, G. a. B., Julien and Dufresne, Alain. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers* **2**, 728-765, doi:10.3390/polym2040728 (2010).
- 97 Brown, R. M. The Biosynthesis of Cellulose. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **33**, 1345-1373, doi:10.1080/10601329608014912 (1996).
- 98 Eyley, S. & Thielemans, W. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale* **6**, 7764-7779, doi:10.1039/C4NR01756K (2014).
- 99 Foster, E. J. *et al.* Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews* **47**, 2609-2679, doi:10.1039/C6CS00895J (2018).
- 100 Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N. & Bras, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products* **93**, 2-25, doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016> (2016).
- 101 Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Vignon, M. & Isogai, A. Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **7**, 1687-1691, doi:10.1021/bm060154s (2006).
- 102 Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. & Isogai, A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **8**, 2485-2491, doi:10.1021/bm0703970 (2007).

- 103 Saito, T., Kuramae, R., Wohler, J., Berglund, L. A. & Isogai, A. An Ultrastrong Nanofibrillar Biomaterial: The Strength of Single Cellulose Nanofibrils Revealed via Sonication-Induced Fragmentation. *Biomacromolecules* **14**, 248-253, doi:10.1021/bm301674e (2013).
- 104 Madhu Kaushik, C. F., Grégory Chauve, Jean-Luc Putaux and Audrey Moores. Transmission Electron Microscopy for the Characterization of Cellulose Nanocrystals. *The Transmission Electron Microscopy* **6**, 130-163, doi:10.5772/60985 (2015).
- 105 Chen, L. *et al.* Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis. *Cellulose* **22**, 1753-1762, doi:10.1007/s10570-015-0615-1 (2015).
- 106 Camarero Espinosa, S., Kuhnt, T., Foster, E. J. & Weder, C. Isolation of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals by Phosphoric Acid Hydrolysis. *Biomacromolecules* **14**, 1223-1230, doi:10.1021/bm400219u (2013).
- 107 Dong, X. M., Revol, J.-F. & Gray, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* **5**, 19-32, doi:10.1023/A:1009260511939 (1998).
- 108 Benítez, A. J. & Walther, A. Cellulose nanofibril nanopapers and bioinspired nanocomposites: a review to understand the mechanical property space. *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 16003-16024, doi:10.1039/C7TA02006F (2017).
- 109 Habibi, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews* **43**, 1519-1542, doi:10.1039/C3CS60204D (2014).
- 110 Heux, L., Chauve, G. & Bonini, C. Nonflocculating and Chiral-Nematic Self-ordering of Cellulose Microcrystals Suspensions in Nonpolar Solvents. *Langmuir* **16**, 8210-8212, doi:10.1021/la9913957 (2000).
- 111 Kim, J. *et al.* Dispersion of cellulose crystallites by nonionic surfactants in a hydrophobic polymer matrix. *Polymer Engineering & Science* **49**, 2054-2061, doi:10.1002/pen.21417 (2009).
- 112 Rojas, O. J., Montero, G. A. & Habibi, Y. Electrospun nanocomposites from polystyrene loaded with cellulose nanowhiskers. *Journal of Applied Polymer Science* **113**, 927-935, doi:10.1002/app.30011 (2009).
- 113 Zhou, Q., Brumer, H. & Teeri, T. T. Self-Organization of Cellulose Nanocrystals Adsorbed with Xyloglucan Oligosaccharide–Poly(ethylene glycol)–Polystyrene Triblock Copolymer. *Macromolecules* **42**, 5430-5432, doi:10.1021/ma901175j (2009).
- 114 Zhou, Q. *et al.* Nanostructured biocomposites based on bacterial cellulosic nanofibers compartmentalized by a soft hydroxyethylcellulose matrix coating. *Soft Matter* **5**, 4124-4130, doi:10.1039/B907838J (2009).
- 115 Larsson, E. *et al.* Thermo-responsive nanofibrillated cellulose by polyelectrolyte adsorption. *European Polymer Journal* **49**, 2689-2696, doi:https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.05.023 (2013).
- 116 Podsiadlo, P. *et al.* Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* **6**, 2914-2918, doi:10.1021/bm050333u (2005).
- 117 Wågberg, L. *et al.* The Build-Up of Polyelectrolyte Multilayers of Microfibrillated Cellulose and Cationic Polyelectrolytes. *Langmuir* **24**, 784-795, doi:10.1021/la702481v (2008).
- 118 Rol, F., Belgacem, M. N., Gandini, A. & Bras, J. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Progress in Polymer Science* **88**, 241-264, doi:https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002 (2019).
- 119 Hasani, M., Cranston, E. D., Westman, G. & Gray, D. G. Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals. *Soft Matter* **4**, 2238-2244, doi:10.1039/B806789A (2008).

- 120 Eronen, P., Laine, J., Ruokolainen, J. & Österberg, M. Comparison of Multilayer Formation Between Different Cellulose Nanofibrils and Cationic Polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* **373**, 84-93, doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.028 (2012).
- 121 de la Motte, H. & Westman, G. Regioselective cationization of cellulosic materials using an efficient solvent-minimizing spray-technique. *Cellulose* **19**, 1677-1688, doi:10.1007/s10570-012-9755-8 (2012).
- 122 Zaman, M., Xiao, H., Chibante, F. & Ni, Y. Synthesis and characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers* **89**, 163-170, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.066 (2012).
- 123 Dong, S. & Roman, M. Fluorescently Labeled Cellulose Nanocrystals for Bioimaging Applications. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 13810-13811, doi:10.1021/ja0761961 (2007).
- 124 Lin, N. & Dufresne, A. Supramolecular Hydrogels from In Situ Host-Guest Inclusion between Chemically Modified Cellulose Nanocrystals and Cyclodextrin. *Biomacromolecules* **14**, 871-880, doi:10.1021/bm301955k (2013).
- 125 Wang, Y., Wang, X., Xie, Y. & Zhang, K. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. *Cellulose* **25**, 3703-3731, doi:10.1007/s10570-018-1830-3 (2018).
- 126 Puls, J., Wilson, S. A. & Höltzer, D. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. *Journal of Polymers and the Environment* **19**, 152-165, doi:10.1007/s10924-010-0258-0 (2011).
- 127 Kulomaa, T. *et al.* Cellulose fatty acid esters as sustainable film materials – effect of side chain structure on barrier and mechanical properties. *RSC Advances* **5**, 80702-80708, doi:10.1039/C5RA12671A (2015).
- 128 Hasani, M. M. & Westman, G. New coupling reagents for homogeneous esterification of cellulose. *Cellulose* **14**, 347-356, doi:10.1007/s10570-007-9107-2 (2007).
- 129 Peng, S. X., Chang, H., Kumar, S., Moon, R. J. & Youngblood, J. P. A comparative guide to controlled hydrophobization of cellulose nanocrystals via surface esterification. *Cellulose* **23**, 1825-1846, doi:10.1007/s10570-016-0912-3 (2016).
- 130 Hirose, D. *et al.* Effect of anion in carboxylate-based ionic liquids on catalytic activity of transesterification with vinyl esters and the solubility of cellulose. *RSC Advances* **9**, 4048-4053, doi:10.1039/C8RA10042J (2019).
- 131 Schenzel, A., Hufendiek, A., Barner-Kowollik, C. & Meier, M. A. R. Catalytic transesterification of cellulose in ionic liquids: sustainable access to cellulose esters. *Green Chemistry* **16**, 3266-3271, doi:10.1039/C4GC00312H (2014).
- 132 Zheng, X., Zhang, Q., Liu, J., Pei, Y. & Tang, K. A unique high mechanical strength dialdehyde microfibrillated cellulose/gelatin composite hydrogel with a giant network structure. *RSC Advances* **6**, 71999-72007, doi:10.1039/C6RA12517D (2016).
- 133 Bansal, M., Chauhan, G. S., Kaushik, A. & Sharma, A. Extraction and functionalization of bagasse cellulose nanofibres to Schiff-base based antimicrobial membranes. *International Journal of Biological Macromolecules* **91**, 887-894, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.045 (2016).
- 134 Roeder, R. D., Garcia-Valdez, O., Whitney, R. A., Champagne, P. & Cunningham, M. F. Graft modification of cellulose nanocrystals via nitroxide-mediated polymerisation. *Polymer Chemistry* **7**, 6383-6390, doi:10.1039/C6PY01515H (2016).
- 135 Navarro, J. R. G. *et al.* Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization Approach to In Situ Cross-Link Cellulose Nanofibrils with Inorganic Nanoparticles. *Biomacromolecules* **21**, 1952-1961, doi:10.1021/acs.biomac.0c00210 (2020).
- 136 Davis, N. J. & Flitsch, S. L. Selective oxidation of monosaccharide derivatives to uronic acids. *Tetrahedron Letters* **34**, 1181-1184, doi:https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)77522-8 (1993).

- 137 de Nooy, A. E. J., Besemer, A. C. & van Bekkum, H. Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **113**, 165-166, doi:10.1002/recl.19941130307 (1994).
- 138 Saito, T. *et al.* Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. *Biomacromolecules* **10**, 1992-1996, doi:10.1021/bm900414t (2009).
- 139 Isogai, A., Saito, T. & Fukuzumi, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* **3**, 71-85, doi:10.1039/c0nr00583e (2011).
- 140 Bulpitt, P. & Aeschlimann, D. New strategy for chemical modification of hyaluronic acid: Preparation of functionalized derivatives and their use in the formation of novel biocompatible hydrogels. *Journal of Biomedical Materials Research* **47**, 152-169, doi:https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199911)47:2<152::AID-JBM5>3.0.CO;2-I (1999).
- 141 Azzam, F., Heux, L., Putaux, J.-L. & Jean, B. Preparation By Grafting Onto, Characterization, and Properties of Thermally Responsive Polymer-Decorated Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* **11**, 3652-3659, doi:10.1021/bm101106c (2010).
- 142 Nakajima, N. & Ikada, Y. Mechanism of Amide Formation by Carbodiimide for Bioconjugation in Aqueous Media. *Bioconjugate Chemistry* **6**, 123-130, doi:10.1021/bc00031a015 (1995).
- 143 D'Este, M., Eglin, D. & Alini, M. A systematic analysis of DMTMM vs EDC/NHS for ligation of amines to Hyaluronan in water. *Carbohydrate Polymers* **108**, 239-246, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.070 (2014).
- 144 Hoenders, D., Guo, J., Goldmann, A. S., Barner-Kowollik, C. & Walther, A. Photochemical ligation meets nanocellulose: a versatile platform for self-reporting functional materials. *Materials Horizons* **5**, 560-568, doi:10.1039/C8MH00241J (2018).
- 145 Leguy, J., Nishiyama, Y., Jean, B. & Heux, L. Ultrastructural Characterization of the Core-Shell Structure of a Wide Range of Periodate-Oxidized Cellulose from Different Native Sources by Solid-State <sup>13</sup>C CP-MAS NMR. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **7**, 412-420, doi:10.1021/acssuschemeng.8b03772 (2019).
- 146 Rowen, J. W., Forziati, F. H. & Reeves, R. E. Spectrophotometric Evidence for the Absence of Free Aldehyde Groups in Periodate-oxidized Cellulose<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society* **73**, 4484-4487, doi:10.1021/ja01153a535 (1951).
- 147 Siller, M. *et al.* Effects of periodate oxidation on cellulose polymorphs. *Cellulose* **22**, 2245-2261, doi:10.1007/s10570-015-0648-5 (2015).
- 148 Zhao, H. & Heindel, N. D. Determination of Degree of Substitution of Formyl Groups in Polyaldehyde Dextran by the Hydroxylamine Hydrochloride Method. *Pharmaceutical Research* **8**, 400-402, doi:10.1023/A:1015866104055 (1991).
- 149 Larsson, P. A., Berglund, L. A. & Wågberg, L. Highly ductile fibres and sheets by core-shell structuring of the cellulose nanofibrils. *Cellulose* **21**, 323-333, doi:10.1007/s10570-013-0099-9 (2014).
- 150 Kim, U.-J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T. & Kondo, T. Periodate Oxidation of Crystalline Cellulose. *Biomacromolecules* **1**, 488-492, doi:10.1021/bm0000337 (2000).
- 151 Guigo, N., Mazeau, K., Putaux, J.-L. & Heux, L. Surface modification of cellulose microfibrils by periodate oxidation and subsequent reductive amination with benzylamine: a topochemical study. *Cellulose* **21**, 4119-4133, doi:10.1007/s10570-014-0459-0 (2014).
- 152 Liimatainen, H., Sirviö, J., Pajari, H., Hormi, O. & Niinimäki, J. Regeneration and Recycling of Aqueous Periodate Solution in Dialdehyde Cellulose Production. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **33**, 258-266, doi:10.1080/02773813.2013.783076 (2013).

- 153 Potthast, A., Kostic, M., Schiehser, S., Kosma, P. & Rosenau, T. Studies on oxidative modifications of cellulose in the periodate system: Molecular weight distribution and carbonyl group profiles. *Holzforschung* **61**, doi:10.1515/hf.2007.099 (2007).
- 154 Potthast, A., Schiehser, S., Rosenau, T. & Kostic, M. Oxidative modifications of cellulose in the periodate system – Reduction and beta-elimination reactions 2nd ICC 2007, Tokyo, Japan, October 25–29, 2007. *Holzforschung* **63**, 12-17, doi:https://doi.org/10.1515/HF.2009.108 (2009).
- 155 Liu, P. *et al.* Structure Selectivity of Alkaline Periodate Oxidation on Lignocellulose for Facile Isolation of Cellulose Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 3218-3225, doi:https://doi.org/10.1002/anie.201912053 (2020).
- 156 Leguy, J. *Periodate oxidation of cellulose for internal plasticization and materials design* PhD thesis, Université Grenoble Alpes, (2018).
- 157 Pelter, R. Reductive Aminations of Ketones and Aldehydes using Borane-Pyridine. *J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS. I*, 717-720 (1984).
- 158 Abdel-Magid, A. F. & Mehrman, S. J. A Review on the Use of Sodium Triacetoxyborohydride in the Reductive Amination of Ketones and Aldehydes. *Organic Process Research & Development* **10**, 971-1031, doi:10.1021/op0601013 (2006).
- 159 Schellenberg, K. A. The Synthesis of Secondary and Tertiary Amines by Borohydride Reduction. *The Journal of Organic Chemistry* **28**, 3259-3261, doi:10.1021/jo01046a537 (1963).
- 160 Evgeniya, P., Oleg, I. A., Alexey, A. T., Maria, M. & Denis, C. Hitchhiker's Guide to Reductive Amination. *Synthesis* **51**, 2667-2677 (2019).
- 161 Borch, R. F., Bernstein, M. D. & Durst, H. D. Cyanohydridoborate anion as a selective reducing agent. *Journal of the American Chemical Society* **93**, 2897-2904, doi:10.1021/ja00741a013 (1971).
- 162 Abdel-Magid, A. F., Carson, K. G., Harris, B. D., Maryanoff, C. A. & Shah, R. D. Reductive Amination of Aldehydes and Ketones with Sodium Triacetoxyborohydride. Studies on Direct and Indirect Reductive Amination Procedures. *The Journal of Organic Chemistry* **61**, 3849-3862, doi:10.1021/jo960057x (1996).
- 163 Sato, S., Sakamoto, T., Miyazawa, E. & Kikugawa, Y. One-pot reductive amination of aldehydes and ketones with  $\alpha$ -picoline-borane in methanol, in water, and in neat conditions. *Tetrahedron* **60**, 7899-7906, doi:https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.06.045 (2004).
- 164 Guerry, A. *et al.* Aniline-Catalyzed Reductive Amination as a Powerful Method for the Preparation of Reducing End-“Clickable” Chitoooligosaccharides. *Bioconjugate Chemistry* **24**, 544-549, doi:10.1021/bc3003716 (2013).
- 165 Sirvio, J. A., Visanko, M., Laitinen, O., Ammala, A. & Liimatainen, H. Amino-modified cellulose nanocrystals with adjustable hydrophobicity from combined regioselective oxidation and reductive amination. *Carbohydr Polym* **136**, 581-587, doi:10.1016/j.carbpol.2015.09.089 (2016).
- 166 Azzam, F., Galliot, M., Putaux, J.-L., Heux, L. & Jean, B. Surface peeling of cellulose nanocrystals resulting from periodate oxidation and reductive amination with water-soluble polymers. *Cellulose* **22**, 3701-3714, doi:10.1007/s10570-015-0785-x (2015).
- 167 Liimatainen, H., Suopajarvi, T., Sirvio, J., Hormi, O. & Niinimäki, J. Fabrication of cationic cellulosic nanofibrils through aqueous quaternization pretreatment and their use in colloid aggregation. *Carbohydrate Polymers* **103**, 187-192, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.042 (2014).
- 168 Kim, U.-J. & Kuga, S. Ion-exchange separation of proteins by polyallylamine-grafted cellulose gel. *Journal of Chromatography A* **955**, 191-196, doi:https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00246-7 (2002).

- 169 Azzam, T. *et al.* Polysaccharide–Oligoamine Based Conjugates for Gene Delivery. *Journal of Medicinal Chemistry* **45**, 1817-1824, doi:10.1021/jm0105528 (2002).
- 170 Meyer, A. & Fischer, K. Oxidative transformation processes and products of para-phenylenediamine (PPD) and para-toluenediamine (PTD)—a review. *Environmental Sciences Europe* **27**, 11, doi:10.1186/s12302-015-0044-7 (2015).
- 171 Kim, U.-J. & Kuga, S. Reactive interaction of aromatic amines with dialdehyde cellulose gel. *Cellulose* **7**, 287-297, doi:10.1023/A:1009252124465 (2000).
- 172 Kreuer, K.-D. Ion Conducting Membranes for Fuel Cells and other Electrochemical Devices. *Chemistry of Materials* **26**, 361-380, doi:10.1021/cm402742u (2014).
- 173 Long, L., Wang, S., Xiao, M. & Meng, Y. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 10038-10069, doi:10.1039/C6TA02621D (2016).
- 174 Hallinan Jr., D. T. & Balsara, N. P. Polymer Electrolytes. *Annual Review of Materials Research* **43**, 503-525, doi:10.1146/annurev-matsci-071312-121705 (2013).
- 175 Nasef, M. M. Radiation-Grafted Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Current Trends and Future Directions. *Chemical Reviews* **114**, 12278-12329, doi:10.1021/cr4005499 (2014).
- 176 McDonald, R. C., Mittelsteadt, C. K. & Thompson, E. L. Effects of Deep Temperature Cycling on Nafion® 112 Membranes and Membrane Electrode Assemblies. *Fuel Cells* **4**, 208-213, doi:https://doi.org/10.1002/fuce.200400015 (2004).
- 177 Jung, H.-Y. & Kim, J. W. Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC). *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 12580-12585, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.121 (2012).
- 178 Vilela, C., Silvestre, A. J. D., Figueiredo, F. M. L. & Freire, C. S. R. Nanocellulose-based materials as components of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, doi:10.1039/C9TA07466J (2019).
- 179 Karimi, M. B., Mohammadi, F. & Hooshyari, K. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 28919-28938, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.096 (2019).
- 180 Mauritz, K. A. & Moore, R. B. State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews* **104**, 4535-4586, doi:10.1021/cr0207123 (2004).
- 181 Sood, R. *et al.* Proton Conducting Ionic Liquid Doped Nafion Membranes: Nano-Structuration, Transport Properties and Water Sorption. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 24413-24423, doi:10.1021/jp306626y (2012).
- 182 Miyake, T. & Rolandi, M. Grotthuss mechanisms: from proton transport in proton wires to bioprotonic devices. *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 023001, doi:10.1088/0953-8984/28/2/023001 (2015).
- 183 Kusoglu, A. & Weber, A. Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chemical Reviews* **117**, 987-1104, doi:10.1021/acs.chemrev.6b00159 (2017).
- 184 Yee, R. S. L., Rozendal, R. A., Zhang, K. & Ladewig, B. P. Cost effective cation exchange membranes: A review. *Chemical Engineering Research and Design* **90**, 950-959, doi:https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.015 (2012).
- 185 Yin, Y., Yamada, O., Tanaka, K. & Okamoto, K.-I. On the Development of Naphthalene-Based Sulfonated Polyimide Membranes for Fuel Cell Applications. *Polymer Journal* **38**, 197-219, doi:10.1295/polymj.38.197 (2006).



- 186 Nguyen, H.-D. *et al.* Controlling Microstructure–Transport Interplay in Highly Phase-Separated Perfluorosulfonated Aromatic Multiblock Ionomers via Molecular Architecture Design. *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 1671-1683, doi:10.1021/acsami.6b12764 (2017).
- 187 Assumma, L. *et al.* Effects of Block Length and Membrane Processing Conditions on the Morphology and Properties of Perfluorosulfonated Poly(arylene ether sulfone) Multiblock Copolymer Membranes for PEMFC. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 13808-13820, doi:10.1021/acsami.5b01835 (2015).
- 188 Varcoe, J. R. *et al.* Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy & Environmental Science* **7**, 3135-3191, doi:10.1039/C4EE01303D (2014).
- 189 Zhang, Z. *et al.* Aromatic polyelectrolytes via polyacylation of pre-quaternized monomers for alkaline fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 2595-2601, doi:10.1039/C2TA01178F (2013).
- 190 Sajjad, S. D., Hong, Y. & Liu, F. Synthesis of guanidinium-based anion exchange membranes and their stability assessment. *Polymers for Advanced Technologies* **25**, 108-116, doi:10.1002/pat.3211 (2014).
- 191 Kim, D. S. *et al.* Resonance Stabilized Perfluorinated Ionomers for Alkaline Membrane Fuel Cells. *Macromolecules* **46**, 7826-7833, doi:10.1021/ma401568f (2013).
- 192 Ran, J. *et al.* Ion exchange membranes: New developments and applications. *Journal of Membrane Science* **522**, 267-291, doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.033 (2017).
- 193 Wright, A. G. & Holdcroft, S. Hydroxide-Stable Ionomers. *ACS Macro Letters* **3**, 444-447, doi:10.1021/mz500168d (2014).
- 194 Wright, A. G. *et al.* Hexamethyl-p-terphenyl poly(benzimidazolium): a universal hydroxide-conducting polymer for energy conversion devices. *Energy & Environmental Science* **9**, 2130-2142, doi:10.1039/C6EE00656F (2016).
- 195 Toivonen, M. S. *et al.* Water-resistant, transparent hybrid nanopaper by physical cross-linking with chitosan. *Biomacromolecules* **16**, 1062-1071, doi:10.1021/acs.biomac.5b00145 (2015).
- 196 Schaqui, H., Liu, A., Zhou, Q. & Berglund, L. A. Fast Preparation Procedure for Large, Flat Cellulose and Cellulose/Inorganic Nanopaper Structures. *Biomacromolecules* **11**, 2195-2198, doi:10.1021/bm100490s (2010).
- 197 Benítez, A. J., Lossada, F., Zhu, B., Rudolph, T. & Walther, A. Understanding Toughness in Bioinspired Cellulose Nanofibril/Polymer Nanocomposites. *Biomacromolecules* **17**, 2417-2426, doi:10.1021/acs.biomac.6b00533 (2016).
- 198 Belbekhouche, S. *et al.* Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. *Carbohydrate Polymers* **83**, 1740-1748, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.036 (2011).
- 199 Bayer, T. *et al.* High Temperature Proton Conduction in Nanocellulose Membranes: Paper Fuel Cells. *Chemistry of Materials* **28**, 4805-4814, doi:10.1021/acs.chemmater.6b01990 (2016).
- 200 Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindström, T. & Nishino, T. Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules* **9**, 1579-1585, doi:10.1021/bm800038n (2008).
- 201 Guccini, V. *et al.* Highly proton conductive membranes based on carboxylated cellulose nanofibres and their performance in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* **7**, 25032-25039, doi:10.1039/C9TA04898G (2019).
- 202 Li, L. *et al.* Stretchable alkaline poly(acrylic acid) electrolyte with high ionic conductivity enhanced by cellulose nanofibrils. *Electrochimica Acta* **270**, 302-309, doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.088 (2018).

- 203 Wei, Y. *et al.* Modified nanocrystal cellulose/fluorene-containing sulfonated poly(ether ether ketone) composites for proton exchange membranes. *Applied Surface Science* **416**, 996-1006, doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.190 (2017).
- 204 Gadim, T. D. O. *et al.* Nafion® and nanocellulose: A partnership for greener polymer electrolyte membranes. *Industrial Crops and Products* **93**, 212-218, doi:https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.028 (2016).
- 205 Vilela, C. *et al.* Conductive polysaccharides-based proton-exchange membranes for fuel cell applications: The case of bacterial cellulose and fucoidan. *Carbohydrate Polymers* **230**, 115604, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115604 (2020).
- 206 Zhao, Q. *et al.* Effect of aminated nanocrystal cellulose on proton conductivity and dimensional stability of proton exchange membranes. *Applied Surface Science* **466**, 691-702, doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.063 (2019).
- 207 Qian, L. *et al.* Preparation of a poly(ionic liquid)-functionalized cellulose aerogel and its application in protein enrichment and separation. *Carbohydrate Polymers* **218**, 154-162, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.081 (2019).
- 208 Gottlieb, H. E., Kotlyar, V. & Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *The Journal of Organic Chemistry* **62**, 7512-7515, doi:10.1021/jo971176v (1997).
- 209 Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies : tables and charts*. 3rd ed. edn, (Chichester : Wiley, 2001., 2001).
- 210 Kurenkov, V. F., Hartan, H. G. & Lobanov, F. I. Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide. *Russian Journal of Applied Chemistry* **74**, 543-554, doi:10.1023/A:1012786826774 (2001).
- 211 M'Bareck, C. O., Nguyen, Q. T., Metayer, M., Saiter, J. M. & Garda, M. R. Poly (acrylic acid) and poly (sodium styrenesulfonate) compatibility by Fourier transform infrared and differential scanning calorimetry. *Polymer* **45**, 4181-4187, doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.044 (2004).
- 212 Shubha, N., Zhu, H., Forsyth, M. & Srinivasan, M. Study of lithium conducting single ion conductor based on polystyrene sulfonate for lithium battery application. *Polymer* **99**, 748-755, doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.090 (2016).
- 213 Imre, Á. W., Schönhoff, M. & Cramer, C. A conductivity study and calorimetric analysis of dried poly(sodium 4-styrene sulfonate)/poly(diallyldimethylammonium chloride) polyelectrolyte complexes. *The Journal of Chemical Physics* **128**, 134905, doi:10.1063/1.2901048 (2008).
- 214 Sato, T., Ishida, Y. & Kameyama, A. RAFT homopolymerization of vinylbenzyl chloride with benzyl ethyl trithiocarbonate and synthesis of block copolymers from poly(VBC) macro-RAFT agent and N-isopropylacrylamide. *Polymer Journal* **46**, 239-242, doi:10.1038/pj.2013.85 (2014).
- 215 Komber, H., Georgi, U. & Voit, B. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Spectra of Highly Branched Poly(4-chloromethylstyrene). Signal Assignment, Structure Characterization, and a SCVP Kinetics Study. *Macromolecules* **42**, 8307-8315, doi:10.1021/ma901614r (2009).
- 216 Monthéard, J. P., Jegat, C. & Camps, M. Vinylbenzylchloride (Chloromethylstyrene), Polymers, and Copolymers. Recent Reactions and Applications. *Journal of Macromolecular Science, Part C* **39**, 135-174, doi:10.1081/MC-100101418 (1999).
- 217 Oebbeke, M., Siefker, C., Wagner, B., Heine, A. & Klebe, G. Fragment Binding to Kinase Hinge: If Charge Distribution and Local pKa Shifts Mislead Popular Bioisosterism Concepts. *Angewandte Chemie International Edition* **n/a**, doi:https://doi.org/10.1002/anie.202011295 (2020).
- 218 Van Delden, C. J., Bezemer, J. M., Engbers, G. H. M. & Feijen, J. Poly(ethylene oxide)-modified carboxylated polystyrene latices - immobilization chemistry and protein adsorption. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **8**, 251-268, doi:10.1163/156856296X00282 (1997).

- 219 Rao, P. S. & Hayon, E. Oxidation of aromatic amines and diamines by hydroxyl radicals. Formation and ionization constants of amine cation radicals in water. *The Journal of Physical Chemistry* **79**, 1063-1066, doi:10.1021/j100578a005 (1975).
- 220 Li, X., Liu, C. & Van der Bruggen, B. Polyelectrolytes self-assembly: versatile membrane fabrication strategy. *Journal of Materials Chemistry A* **8**, 20870-20896, doi:10.1039/D0TA07154D (2020).
- 221 Potthast, A. On the nature of carbonyl groups in cellulosic pulps. *Cellulose* **12**, 43-50 (2005).
- 222 Leguy, J. *et al.* Periodate Oxidation Followed by NaBH<sub>4</sub> Reduction Converts Microfibrillated Cellulose into Sterically Stabilized Neutral Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Langmuir* **34**, 11066-11075, doi:10.1021/acs.langmuir.8b02202 (2018).
- 223 Varma, A. J., Chavan, V. B., Rajmohan, P. R. & Ganapathy, S. Some observations on the high-resolution solid-state CP-MAS <sup>13</sup>C-NMR spectra of periodate-oxidised cellulose. *Polymer Degradation and Stability* **58**, 257-260, doi:https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00049-9 (1997).
- 224 VanderHart, D. L. & Atalla, R. H. Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR. *Macromolecules* **17**, 1465-1472, doi:10.1021/ma00138a009 (1984).
- 225 Pelton, R. Polyvinylamine: A Tool for Engineering Interfaces. *Langmuir* **30**, 15373-15382, doi:10.1021/la5017214 (2014).
- 226 Choi, J. & Rubner, M. F. Influence of the Degree of Ionization on Weak Polyelectrolyte Multilayer Assembly. *Macromolecules* **38**, 116-124, doi:10.1021/ma048596o (2005).
- 227 Dash, R., Elder, T. & Ragauskas, A. J. Grafting of model primary amine compounds to cellulose nanowhiskers through periodate oxidation. *Cellulose* **19**, 2069-2079, doi:10.1007/s10570-012-9769-2 (2012).
- 228 Erlandsson, J. *et al.* On the mechanism behind freezing-induced chemical crosslinking in ice-templated cellulose nanofibril aerogels. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 19371-19380, doi:10.1039/C8TA06319B (2018).
- 229 El Achari, A. *Synthèse de la polyvinylamine par la modification d'Hofmann : fonctionnalisation et applications photochimiques* Doctorat thesis, Université de Lille, (1991).
- 230 Ziebarth, J. D. & Wang, Y. Understanding the Protonation Behavior of Linear Polyethylenimine in Solutions through Monte Carlo Simulations. *Biomacromolecules* **11**, 29-38, doi:10.1021/bm900842d (2010).
- 231 East, G. C., McIntyre, J. E. & Shao, J. Polybiguanides: synthesis and characterization of polybiguanides containing hexamethylene groups. *Polymer* **38**, 3973-3984, doi:https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00969-X (1997).
- 232 Blackburn, R. S., Harvey, A., Kettle, L. L., Payne, J. D. & Russell, S. J. Sorption of Poly(hexamethylenebiguanide) on Cellulose: Mechanism of Binding and Molecular Recognition. *Langmuir* **22**, 5636-5644, doi:10.1021/la053002b (2006).
- 233 Tauhardt, L. *et al.* Linear Polyethylenimine: Optimized Synthesis and Characterization – On the Way to “Pharmagrade” Batches. *Macromolecular Chemistry and Physics* **212**, 1918-1924, doi:10.1002/macp.201100190 (2011).
- 234 Ahani, E., Montazer, M., Toliyat, T., Mahmoudi Rad, M. & Harifi, T. Preparation of nano cationic liposome as carrier membrane for polyhexamethylene biguanide chloride through various methods utilizing higher antibacterial activities with low cell toxicity. *Journal of Microencapsulation* **34**, 121-131, doi:10.1080/02652048.2017.1296500 (2017).



## Résumé

Les membranes échangeuses d'ions (ou membranes électrolytes) actuellement utilisées au sein des dispositifs de stockage électrochimique (batteries et piles à combustibles) sont généralement issues d'une synthèse polluante, complexe et coûteuse. L'archétype le plus étudié est un ionomère perfluorosulfoné connu sous le nom de Nafion, qui remplit les prérequis d'une membrane ionique performante : haute résistance mécanique et thermochimique, conduction ionique élevée et faible gonflement. La nanocellulose est un matériau polymère biosourcé pouvant être utilisé pour la production de membranes appelées nanopapiers et possédant une excellente résistance mécanique. Cependant, ces matériaux doivent être modifiés chimiquement pour remplir le rôle d'une membrane électrolyte. L'objectif de cette thèse est donc de synthétiser de nouvelles membranes électrolytes à partir du greffage de copolyélectrolytes réactifs sur la surface de nanocelluloses. Cette étape de greffage « onto » repose sur la présence de fonctions amines primaires réactives au sein du copolyélectrolyte. Celles-ci pourront réagir par amination réductrice avec des fonctions aldéhydes localisées sur la surface des nanocelluloses et préalablement introduites par une étape d'oxydation au périodate de sodium ( $\text{NaIO}_4$ ). Dans une première partie, la copolymérisation radicalaire a été utilisée pour synthétiser ces polyélectrolytes réactifs suivant deux approches distinctes. La première approche a consisté à modifier un précopolymère poly(styrène sulfonate)-*co*-poly(acrylamide) (P(SS-*co*-AA)) par la réaction de Hofmann pour former un poly(styrène sulfonate)-*co*-poly(vinylamine) (P(SS-*co*-VAm)) contenant entre 6 et 58% de fonctions amines. La seconde approche a été basée sur la modification chimique d'un copolymère poly(styrène sulfonate)-*co*-poly(chlorométhyl styrène) (P(SS-*co*-CMS)) par une diamine via une substitution nucléophile, afin d'obtenir le dérivé aminé poly(styrène sulfonate)-*co*-poly(benzylamine) (P(SS-*co*-BA)). Dans un deuxième temps, le greffage de polyamines commerciales et des copolyélectrolytes synthétisés par amination réductrice sur des nanocelluloses oxydées a été étudié. En particulier, il a été montré que la quantité de polyamine commerciale greffée sur la nanocellulose pouvait être simplement ajustée avec les principaux paramètres expérimentaux, atteignant ainsi une IEC de  $4,5 \text{ meq.g}^{-1}$ . Le greffage des copolyélectrolytes synthétisés était cependant limité par des problématiques de solubilisation de fragments cellulotiques. Dans une troisième partie, une première preuve de concept de membrane électrolyte associant nanocellulose et polyamine commerciale par amination réductrice a été mise en évidence. L'étude de l'influence de sa composition sur la conductivité ionique et les propriétés mécaniques ont montré une augmentation de la conductivité jusqu'à  $1,1 \text{ mS.cm}^{-1}$  pour les membranes les plus riches en polyamines ( $3,1 \text{ meq.g}^{-1}$ ), la contrainte à la rupture maximale ( $4,2 \text{ MPa}$ ) ayant été mesurée pour une valeur d'IEC intermédiaire de  $1,6 \text{ meq.g}^{-1}$ .

## Abstract

Ion exchange membranes (or electrolyte membranes) currently used in electrochemical storage devices (batteries and fuel cells) are generally the result of a polluting, complex and expensive synthesis. The most studied architecture is a perfluorosulfonated ionomer known as Nafion, which fulfills almost all the prerequisites of a high-performance ion membrane: high mechanical and thermochemical resistance, high ionic conduction and low swelling. Nanocellulose is a biosourced polymer material that can be used for the production of membranes, also called nanopapers with excellent mechanical strength. However, these materials must be chemically modified to fulfill the role of a polymer electrolyte membrane. The objective of this thesis is therefore to synthesize new electrolyte membranes from the surface grafting of reactive copolyelectrolytes to nanocelluloses. This "grafting onto" technique is based on the presence of reactive primary amine functions within the copolyelectrolyte. These may react by reductive amination with aldehyde functions located on the surface of nanocelluloses and previously introduced by a sodium periodate ( $\text{NaIO}_4$ ) oxidation step. In the first place, radical copolymerization was used to synthesize these reactive polyelectrolytes following two distinct approaches. The first approach consisted in modifying a poly(styrene sulfonate)-*co*-poly(acrylamide) precopolymer (P(SS-*co*-AA)) by the Hofmann reaction to form a poly(styrene sulfonate)-*co*-poly(vinylamine) (P(SS-*co*-VAm)) containing between 6 and 58% of amine functions. The second approach was based on the chemical modification of a poly(styrene sulfonate)-*co*-poly(chloromethyl styrene) copolymer (P(SS-*co*-CMS)) by a diamine via nucleophilic substitution to obtain the amino derivative poly(styrene sulfonate)-*co*-poly(benzylamine) (P(SS-*co*-BA)). In a second part, the grafting of commercial polyamines and synthesized copolyelectrolytes onto oxidized nanocelluloses by reductive amination was studied. In particular, it was shown that the amount of grafted commercial polyamine could be simply adjusted with the main experimental parameters, reaching an IEC of  $4.5 \text{ meq.g}^{-1}$ . However, the grafting of the synthesized copolyelectrolytes was limited by issues of solubilization of cellulosic fragments. The study of the influence of the membrane composition on ionic conductivity and mechanical properties showed an increase in conductivity up to  $1.1 \text{ mS.cm}^{-1}$  ( $3.1 \text{ meq.g}^{-1}$ ), while the maximum tensile strength ( $4.2 \text{ MPa}$ ) was measured for an intermediate IEC value of  $1.6 \text{ meq.g}^{-1}$ .