



THÈSE EN COTUTELLE



ENTRE

L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

*Laboratoire de Chimie
des Substances Naturelles*

L'UNIVERSITE DU QUEBEC

A TROIS-RIVIERES

*Centre de Recherche sur les Matériaux
Lignocellulosique*

Pour l'obtention des grades de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Mention « Chimie Appliquée – Chimie des Substances Naturelles »

Et

PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D) DE L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

Mention « Sciences et génie des matériaux lignocellulosiques »

par

Pierre-Henri Elchinger

Réticulation de fibres lignocellulosiques et d'amidon Vers de nouveaux matériaux pour l'industrie papetière

Sous la direction des professeurs :

Rachida Zerrouki et Daniel Montplaisir

Soutenue publiquement le 27 Février 2013 devant un Jury composé de :

Sandrine Bouquillon, Professeur, Université de Reims	<i>Rapporteur</i>
Benjamin Carbonnier, Maître de conférences-HDR, Université Paris-Est	<i>Rapporteur</i>
Najla Fourati, Maître de conférences, CNAM, Paris	<i>Examineur</i>
Vincent Gloaguen, Professeur, Université de Limoges	<i>Examineur</i>
Claude Taillefumier, Professeur, Université de Clermont Ferrand	<i>Examineur</i>
Daniel Montplaisir, Professeur, Université du Québec à Trois-Rivières	<i>Examineur</i>
Rachida Zerrouki, Professeur, Université de Limoges	<i>Examineur</i>

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Remerciements

Ce manuscrit représente l'aboutissement de trois années de recherches menées en collaboration entre le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles de l'Université de Limoges et le Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Je tiens à remercier le Professeur Sandrine Bouquillon et le Docteur Benjamin Carbonnier pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier le Docteur Najla Fourati, et les Professeurs Claude Taillefumier et Vincent Gloaguen qui ont aussi spontanément accepté de participer à mon jury de soutenance.

Il est difficile de remercier en quelques mots le Professeur Rachida Zerrouki. Au-delà de ses connaissances, de sa force de travail et de la confiance qu'elle a su me transmettre, sans elle, ce travail n'aurait tout simplement pas été possible. Sa constante prévenance m'a évité mille difficultés.

Merci au Professeur Daniel Montplaisir, avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler. Merci également à sa femme Amel, qui m'a accueilli chez elle comme un membre de sa famille.

Merci au Docteur Chouki Zerrouki, grâce à ses connaissances et sa pédagogie j'ai pu comprendre quelques notions de physiques.

Merci au Docteur Benjamin Boëns pour avoir partagé ses connaissances de rhéologie des fluides, et au Docteur Romain Lucas qui a été la première personne à m'enseigner la chimie de laboratoire.

Merci au Docteur Florent Di Meo qui m'a initié au monde de la modélisation.

Merci également au Docteur Sabine Solokwan-Lhernould, en plus de son savoir et sa gentillesse quotidienne a eu la gentillesse de relire ce manuscrit.

Je tenais également à remercier le Docteur Guy Costa pour ces discussions toujours intéressantes.

Merci Isa pour ton accueil, sans toi les enseignements à l'IUFM n'auraient pas été aussi plaisants.

Je tenais également à remercier le docteur Yves Champavier pour ses connaissances en RMN qu'il partage chaleureusement.

Un merci tout particulier à Agnès Lejeune, avec qui j'ai passé de longs moments à apprendre et discuter, une touche européenne au Canada. Toutes les analyses XPS et MEB ont été parfaites et il y en a eu beaucoup.

Il est des gens sans lesquels la vie au laboratoire serait moins motivante : Olivier, Emmanuel.

Je tiens à remercier Pierre-Antoine pour le service qu'il m'a rendu.

Mes remerciements vont également à tous les membres du LCSN.

Je souhaite également remercier le professeur François Brouillette pour son accueil chaleureux, ainsi que tous les gens avec qui j'ai pu travailler au CRML.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, et mes amis pour leur soutien.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	2
1 INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	4
1.1 De l'arbre à la feuille de papier	5
1.2 Les pâtes papetières	6
1.2.1 Les fibres lignocellulosiques	7
1.2.1.1 Origine et dimensions des fibres lignocellulosiques	8
1.2.1.2 Structure des fibres lignocellulosiques	9
1.2.1.3 Composition des fibres lignocellulosique	10
1.2.1.3.1 La cellulose	10
1.2.1.3.2 Les hémicelluloses dérivés du bois	13
1.2.1.3.3 Les lignines	14
1.2.1.3.4 Matières extractibles et matières inorganiques	14
1.2.2 Les pâtes mécaniques	15
1.2.2.1 La pâte mécanique (PM)	16
1.2.2.2 La pâte thermo-mécanique (PTM)	16
1.2.2.3 La pâte chimico-thermo-mécanique (PCTM)	16
1.2.3 Les pâtes chimiques	16
1.3 La fabrication du papier	19
1.4 L'amidon	21
1.4.1 Les usages actuels de l'amidon dans l'industrie papetière	21
1.4.2 Structure de l'amidon	22
1.4.2.1 L'amylose	22
1.4.2.2 L'amylopectine ou isoamylose	22
1.4.3 Procédés de productions	23
1.4.3.1 Le procédé à sec	23
1.4.3.2 Le procédé humide	23
1.4.3.2.1 Le nettoyage	23
1.4.3.2.2 Le trempage	24
1.4.3.2.3 Le broyage et la séparation	24
1.4.3.2.4 La purification	24
1.4.4 Caractéristiques physiques	24

1.4.4.1	Gélatinisation	24
1.4.4.2	Gélication	25
1.4.4.3	Rétrogradation	27
1.5	Les modifications chimiques	27
1.5.1	Les amidons et la chimie des polymères	27
2	OBJET DU TRAVAIL	32
2.1.1	Matériaux à base de mélange de cellulose et d'amidon modifié chimiquement	32
2.1.2	Les réactions de couplage covalent entre polysaccharides	34
2.1.3	Le concept de « click-chemistry »	37
3	COUPLAGE DE LA CELLULOSE MICROCRISTALLINE ET L'AMIDON PAR CYCLOADDITION 1,3-DIPOLAIRE DE HUISGEN CATALYSEE PAR LE CUIVRE.	42
3.1	Modification chimique de la cellulose	43
3.1.1	Dissolution de la cellulose	43
3.1.1.1	Les solvants dérivatisants	43
3.1.1.2	Les solvants non dérivatisants	44
3.2	Préparation de la cellulose azidée	45
3.2.1	Tosylation de la cellulose	46
3.2.2	Azidation de la cellulose tosylée	54
3.3	Préparation de l'amidon propargylé	55
3.4	Couplage de l'amidon propargylé à la cellulose microcristalline azidée	58
4	DE LA CELLULOSE MICROCRISTALLINE A LA PATE A PAPIER	62
4.1	Préparation des fibres tosylées	63
4.2	Préparation des fibres azidées	66
4.3	Couplage des fibres azidées et de l'amidon propargylé	68
5	EVALUATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES FIBRES ET DE L'AMIDON MODIFIE	72

5.1	Évaluation des propriétés des feuilles intégrant des pâtes Kraft tosylées et azidées	72
5.2	Évaluation des propriétés des feuilles intégrant de l'amidon propargylé	76
5.3	Évaluation des propriétés des feuilles intégrant le produit de la réaction de réticulation	79
6	DEUXIEME APPROCHE DE SYNTHESE	84
6.1	Préparation de la cellulose propargylée	85
6.2	Préparation de l'amidon tosylé	94
6.3	Préparation de l'amidon azidé	97
6.4	Couplage de l'amidon azidé à la cellulose microcristalline propargylée	100
7	DE LA CELLULOSE MICROCRISTALLINE A LA PATE A PAPIER	104
7.1	Préparation des fibres propargylées	104
7.2	Couplage des fibres propargylées et l'amidon azidé	108
8	EVALUATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES FIBRES ET DE L'AMIDON MODIFIES	112
8.1	Évaluation des propriétés des feuilles intégrant de la pâte propargylée	112
8.2	Évaluation des propriétés des feuilles intégrant de l'amidon tosylé et azidé	114
8.3	Évaluation des propriétés des feuilles intégrant le produit de couplage de la pâte propargylée et de l'amidon azidé	117
8.4	Comparaison des propriétés des feuilles intégrant les pâtes issues des deux approches de synthèses	119
9	CONCLUSION	124
10	PARTIE EXPERIMENTALE	126
10.1	Réactifs et solvants	126

10.2	Analyses	127
10.2.1	Spectroscopie de RMN	127
10.2.2	Spectroscopie infraouge	127
10.2.3	Spectrométrie photoélectronique X	127
10.2.4	Microscopie électronique à balayage	127
10.2.5	Four à microondes	127
10.2.6	Diffraction des rayons X	128
10.3	Préparation des feuilles de papier pour les mesures physiques	128
10.3.1	Préparation de la pâte	128
10.3.2	Désintégration	128
10.3.3	Préparation de la feuille à l'aide de la formette	129
10.3.4	Passage à la presse	129
10.4	Tests papetiers	130
10.4.1	Tests optiques	130
10.4.1.1	Test de blancheur	130
10.4.1.2	Test d'opacité	131
10.4.2	Tests de résistances	131
10.4.2.1	Test de résistance à l'éclatement	131
10.4.2.2	Test de rupture et d'allongement	132
10.4.2.3	Test de déchirure	132
11	SYNTHÈSES	134
11.1	Préparation des solutions de cellulose	134
11.1.1	Avec le système DMAc/LiCl	134
11.1.2	Avec les systèmes NaOH/H ₂ O et NaCl/H ₂ O	134
11.2	Préparation de la cellulose tosylée	135
	Méthode A : DMAc/LiCl	135
	Méthode B : H₂O/NaOH	135
	Méthode C : H₂O/NaCl	136
11.3	Préparation de la cellulose azidée	137
11.4	Préparation de l'amidon propargylé	138
11.5	Préparation du produit de couplage entre l'amidon propargylé et la cellulose azidée	139

11.6	Préparation des solutions de pâtes Kraft	140
11.7	Préparation de la pâte Kraft tosylée	141
	Méthode A : H ₂ O/NaOH	141
	Méthode B : H ₂ O/NaCl	141
11.8	Préparation de la pâte Kraft azidée	142
11.9	Préparation du produit de couplage entre l'amidon propargylé et la pâte Kraft azidée	143
11.10	Préparation de la cellulose propargylée	144
	Méthode A : DMAc/LiCl et NaH à température ambiante	144
	Méthode B : DMAc/LiCl et NaH par activation microonde	144
	Méthode D : H ₂ O/NaOH à température ambiante	145
	Méthode E : H ₂ O/NaOH par activation microonde	145
	Méthode F : H ₂ O/NaOH par chauffage classique	146
	Méthode G : H ₂ O/NaCl à température ambiante	146
11.11	Préparation de l'amidon tosylé	147
	Méthode A : H ₂ O/NaOH à température ambiante	147
	Méthode B : H ₂ O	147
11.12	Préparation de l'amidon azidé	148
	Méthode A : DMF à température ambiante	148
11.13	Préparation du produit de couplage entre la cellulose propargylée et l'amidon azidé	149
11.14	Préparation de la pâte Kraft propargylée	150
	Méthode A : H ₂ O/NaOH à température ambiante	150
	Méthode B : H ₂ O/NaCl à température ambiante	150
11.15	Préparation du produit de couplage entre la pâte Kraft propargylée et l'amidon azidé	151
12	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	152
13	ANNEXES	158

Table des abréviations

AGE : "allyl glycidyl ether"	Man : Mannose
BIM : 1-butylimidazole	M.O. : microondes
BMIMCl : Chlorure de 1-Butyl-3-méthylimidazolium	MEB : microscopie électronique à balayage
CuAAC : "Copper(I)-catalysed azide-alkyne cycloaddition"	min : minutes
DHPI : dihydroxypropylimidazolium	NaAsc : Ascorbate de sodium
DMAc : diméthylacétamide	NMP : <i>N</i> -méthyl-2-pyrrolidinone
DMF : diméthylformamide	Ø : diamètre
DMI : 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone	PCTM : pâte chimico-thermomécanique
DMSO : diméthylsulfoxyde	PM : pâte mécanique
DRX : diffraction des rayons X	PTM : pâte thermomécanique
DS : degré de substitution	PVC : chlorure de polyvinyle
et coll. : et collaborateurs	RMN ¹³ C : Résonance magnétique nucléaire du carbone 13
FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	RMN ¹ H : Résonance magnétique nucléaire du proton
Gal : Galactose	s : singulet
Glc : Glucose	TAPPI : "Technical Association of the Pulp and Paper Industry"
IR : infrarouges	TMS : tétraméthylsilane
ISO : "International Organization for Standardization"	Ts : <i>p</i> -Toluènesulfonyle (tosyle)
kWh : kilo Watt heure	UAG : unité anhydroglucose
m : multiplet	XPS : Spectrométrie photoélectronique X

Introduction générale

De nos jours, les enjeux environnementaux prennent une place de plus en plus importante au sein de nos sociétés. Il en va de même pour le domaine de la chimie. Sans pour autant parler de chimie verte, qui reste un idéal, une chimie plus responsable de ses sous-produits et moins consommatrice d'énergie, doit rester un paramètre essentiel pour le choix de stratégies de synthèses. C'est avec ce prérequis, que nous avons entrepris nos travaux de recherche sur les pâtes papetières.

Il est important de commencer par la présentation de la problématique qui entoure ce projet. Actuellement, l'industrie papetière occidentale est en difficulté, et les facteurs influençant cette crise sont nombreux. Parmi eux, on peut citer l'augmentation du prix des matières premières et de l'énergie, ainsi que le développement des réseaux de communication dématérialisés. A cela s'ajoute l'arrivée en force sur le marché papetier de produits asiatiques, affichant des tarifs défiant toute concurrence. Cette crise a pour conséquence, la fermeture d'usines papetières, mais également de tous leurs satellites (scieries, imprimeries...), et donc entraîne un grand nombre de licenciements. À la suite de ce constat, le gouvernement canadien, en partenariat avec des industriels, a lancé un vaste programme de recherches visant à développer de nouveaux débouchés pour leurs productions. Ce programme a pour but de valoriser les produits papetiers, et ainsi repositionner l'industrie papetière sur des marchés différents de ses compétiteurs directs.

Cette thèse réalisée en cotutelle entre le Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques de l'Université du Québec à Trois-Rivières, et le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles de l'Université de Limoges, financée par la chaire industrielle Kruger sur les technologies vertes (canadienne), s'inscrit en amont de cette valorisation.

L'objectif du présent travail est de mettre au point une réaction de réticulation entre l'amidon et les fibres lignocellulosiques de la pâte à papier, afin d'explorer de nouveaux champs d'applications, et de nouvelles voies de valorisations de la pâte à papier. Cette réticulation permettrait à la fois d'intégrer l'amidon à la pâte, et de former un réseau tridimensionnel renforcé, pouvant conduire à de nouveaux matériaux plus résistants, présentant des caractéristiques physiques intéressantes.

Il faut rappeler que les amidons modifiés sont utilisés dans l'industrie du papier pour améliorer les propriétés de résistance et de surface des feuilles. Les amidons cationiques par exemple, renforcent les liens entre les fibres de cellulose de la pâte en augmentant ainsi la résistance du papier. Ces amidons contribuent également à la réduction des rejets d'eaux usées des usines.

Au cours de ces travaux nous avons choisi la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre pour réaliser la réticulation, et avons expérimenté deux approches de synthèse. D'une part l'amidon propargylé a été couplé aux fibres de pâte Kraft azidée, et d'autre part, l'amidon azidé a été couplé aux fibres lignocellulosiques propargylées. Le lien triazole entre les deux polysaccharides présente l'avantage d'être stable vis-à-vis de l'hydrolyse acide ou basique, de subsister dans des conditions oxydantes ou réductrices, et d'être relativement résistant face aux dégradations métaboliques, tout en présentant l'avantage d'être non toxique.

L'étude de faisabilité de la réticulation, et sa mise au point ont été réalisées en utilisant la cellulose microcristalline. Cette dernière étant le composant majoritaire des fibres lignocellulosiques, elle a servi de substrat modèle.

Dans le but de nous affranchir des solvants organiques, nous avons étudié les réactions de propargylation et de tosylation des fibres lignocellulosiques dans l'eau. L'étude a tout d'abord été réalisée dans le système NaOH/H₂O, puis la soude a été remplacée par du chlorure de sodium. La réaction de couplage étant également réalisée dans l'eau.

Les propriétés des matériaux obtenus après réticulation selon ces deux approches ont été étudiées et les résultats obtenus comparés.

1 Introduction Bibliographique

A l'échelle d'un pays comme les Etats-Unis par exemple, l'industrie du papier emploie 1,2 millions de personnes, ce qui en fait l'un des dix plus grands employeurs nationaux. Les sommes d'argent brassées annuellement dans ce secteur, uniquement aux Etats-Unis, dépassent les 230 milliards de dollars. A l'échelle mondiale, la production de pâte à papier est d'environ 193 millions de tonnes par an. Après une période critique aux cours des années 2008-2009, le cours de la pâte à papier est globalement en hausse comme le montre la **figure 1-01**.

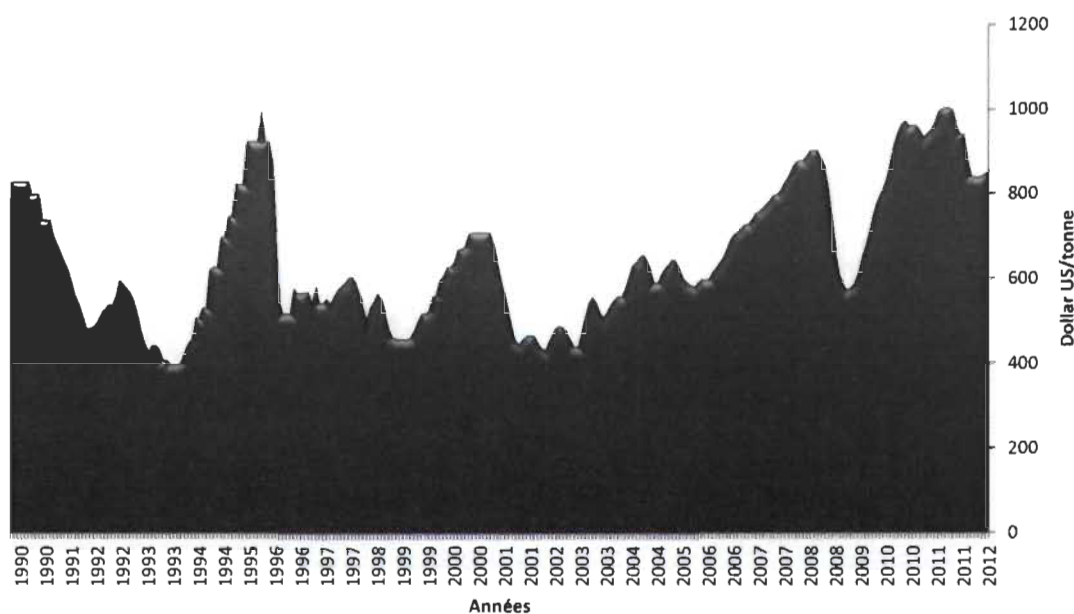


Figure 1-01 : Cours du papier sur les 20 dernières années.¹

La remontée du cours du papier est en partie due à la demande croissante des pays émergents, et à un nombre important de fermetures d'usines ces dernières années dans les pays occidentaux, impliquant une diminution des capacités de production. Cette plus faible capacité de production sera probablement de courte durée car un grand nombre d'usines, en construction actuellement, seront opérationnelles, à l'horizon 2013. Ces nouvelles installations opèrent cependant un changement de localisation, des pays traditionnellement producteurs (Canada, Etats-Unis, Suède, Finlande, Norvège) vers des

¹ source : INSEE

pays de l'hémisphère sud (Indonésie, Brésil) ou orientaux (Chine, Corée du Sud),² comme le montre la **figure 1-02**.

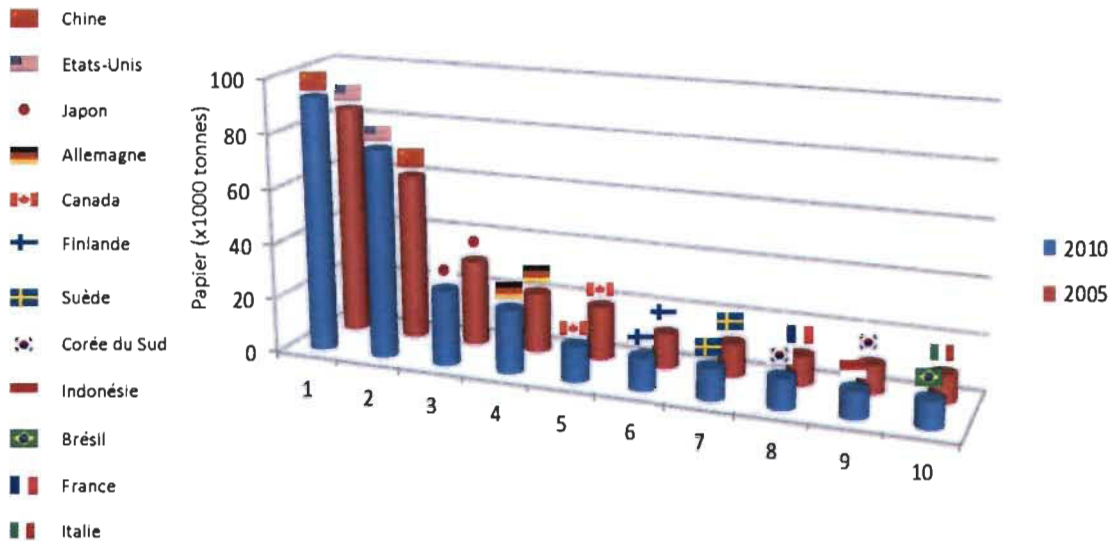


Figure 1-02 : Classement comparé en 2005 et 2010 des pays producteurs de papier.³

Le Canada a réussi à maintenir son 5^{ème} rang mondial malgré une diminution de sa production. La France est, quant à elle, le 13^{ème} pays producteur de papier dans le monde, le 5^{ème} au niveau européen et le 24^{ème} consommateur de papier rapporté au nombre d'habitant pour l'année 2011.⁴

Toutes ces données montrent l'importance de l'industrie papetière dans le monde et l'ampleur du challenge qui repose sur les pays occidentaux pour rester dans cette course technologique.

1.1 De l'arbre à la feuille de papier

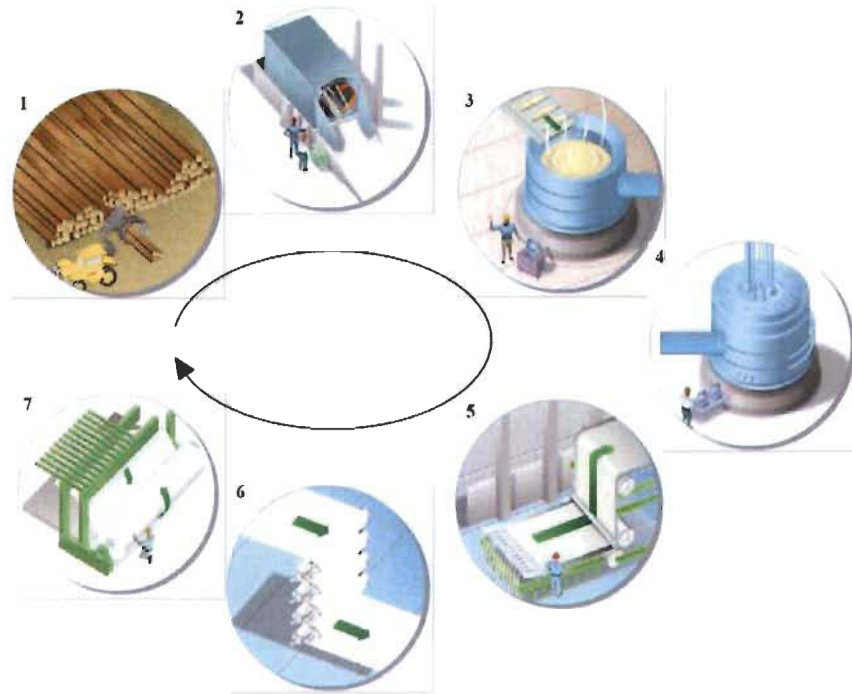
Afin de mieux comprendre le défi à relever par les industriels, il est essentiel de s'intéresser au fonctionnement des usines à papier modernes. Celui-ci peut être simplifié en quelques grandes étapes, présentées dans la **figure 1-03**. La première étape est la réception des rondins. Dans la deuxième étape, les rondins sont écorcés par friction, lavés et débités en copeaux. Généralement la troisième étape est une cuisson chimique, un traitement mécanique, ou une combinaison des deux, qui est suivie d'une étape de

² source : La Compagnie des Chefs de Fabrication de l'Imprimerie

³ source : Japan Paper Association

⁴ (a) source : PPI Annual Review 2011; (b) source : Confédération Française de l'Industrie des Papiers, Cartons & Celluloses

mélange où la pâte est diluée dans l'eau. C'est lors de cette quatrième étape que sont introduits les additifs chimiques à la pâte.



1. Réceptionner, 2. Débiter/Ecorcer, 3. Cuire, 4. Mélanger, 5. Extraire, 6. Coucher, 7. Contrôler et bobiner.

Figure 1-03 : Les grandes étapes de la fabrication du papier.

La cinquième étape consiste à extraire l'eau de la pâte à papier. La pâte est projetée sur une toile en rotation avant d'être étalée et pressée. La teneur en eau passe de plus de 99% à la fin de l'étape 4, à environ 4% à la fin de la cinquième étape. L'étape 6, facultative, consiste au couchage du papier, c'est-à-dire à améliorer son aspect et sa blancheur. Enfin, dans l'étape 7, le papier est bobiné et sa qualité contrôlée.

1.2 Les pâtes papetières

La première étape de la fabrication d'une feuille est la préparation de la pâte à papier. Ce terme de pâte à papier est un moyen de décrire la matière première principale des usines papetières. Cependant, la grande diversité de pâtes papetières nécessite quelques précisions. Les pâtes papetières sont séparées en deux grandes familles comme le montre la **figure 1-04**.

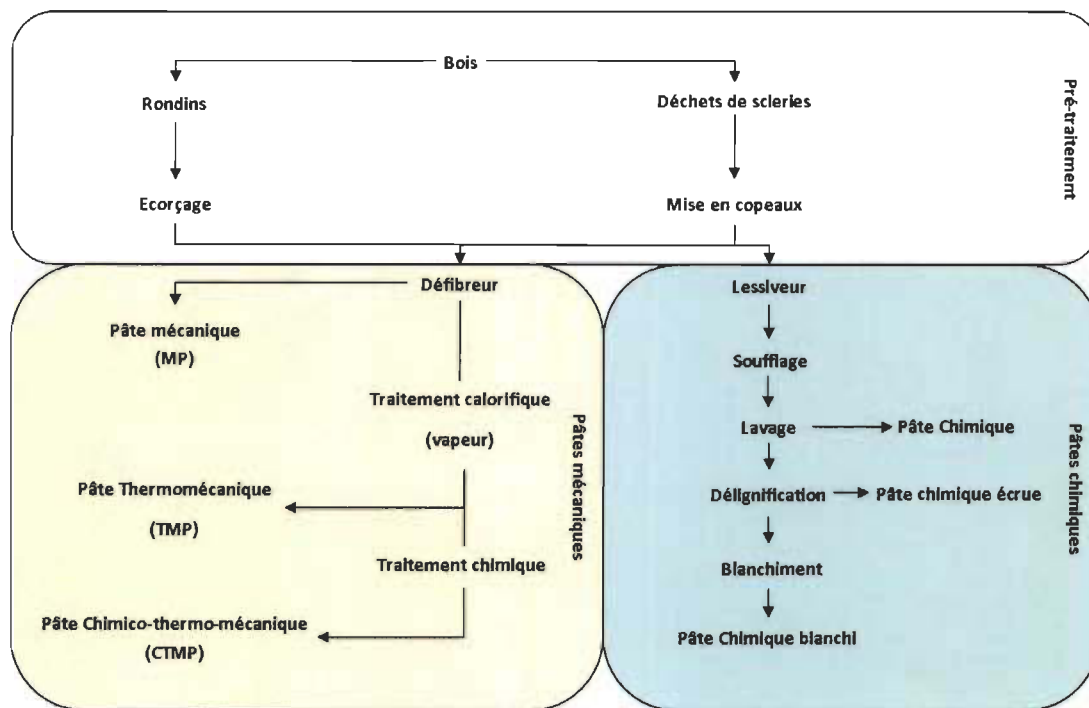


Figure 1-04 : Différents procédés de mises en pâte.

Les pâtes mécaniques, qui subissent peu ou pas de traitements chimiques et les pâtes chimiques qui subissent quant à elles de nombreux traitements avant d'être utilisées. L'objectif commun de ces procédés de mise en pâtes est d'extraire les fibres lignocellulosiques des végétaux qui les abritent.

1.2.1 Les fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques, exploitées par l'industrie papetière sont en majorité issues des arbres. D'autres fibres provenant de certaines plantes telles que le coton, le lin et le chanvre peuvent également être utilisées dans la préparation de papiers à usages fiduciaires (billets de banques, passeports, carte grises...). Par exemple, 98% des billets de banques sont fabriqués à partir de fibres de cotons, qui présentent de multiples avantages : un toucher typique, une facilité d'intégration des éléments de sécurité apparents ou dissimulés, un excellent rapport qualité/prix avec une durée de vie importante et d'excellentes propriétés d'impression.⁵

⁵ source : Giesecke & Devrient

1.2.1.1 Origine et dimensions des fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques exploitables industriellement se situent au niveau du tronc, sous l'écorce. Parmi les différents tissus présents dans un tronc (**Figure 1-05**), les plus importants sont le cambium, qui est responsable de la synthèse d'une partie de l'écorce, tissu protecteur de l'arbre, et le bois (aubier et duramen) qui est essentiellement composé de fibres lignocellulosiques.

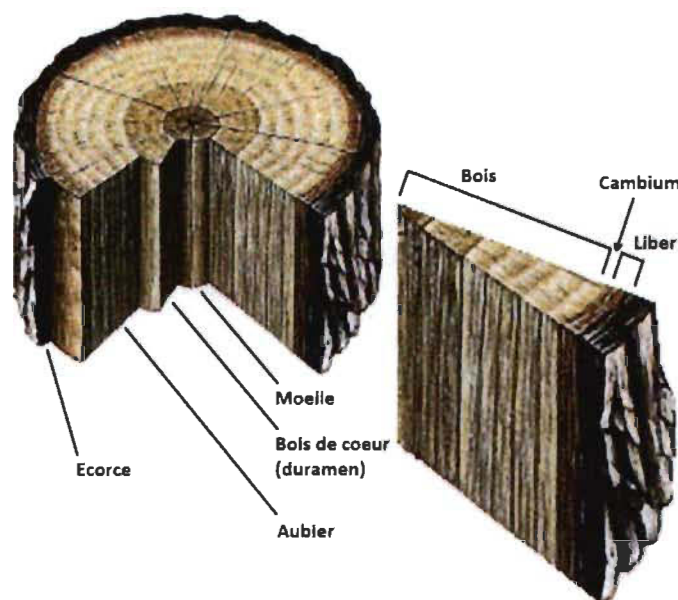


Figure 1-05 : Coupe d'un tronc d'arbre.⁶

Il existe différents types de fibres lignocellulosiques. D'une manière générale dans le domaine papetier, la distinction se fait entre les fibres lignocellulosiques issues de résineux ou bois mou (environ 3 mm de long) et celles provenant de feuillus ou bois dur (environ 1 mm de long). A titre de comparaison, les fibres de plantes annuelles telles que le coton (5 mm), le chanvre (20 mm) ou le lin (25 mm), possèdent des longueurs bien supérieures à celle du bois.⁷

De plus comme le présente la **figure 1-05**, sur une coupe transversale de tronc, les cernes d'accroissements sont visibles. Ces cernes sont dus au développement saisonnier du cambium. En effet, en hiver et automne, le diamètre des fibres est supérieur à celui des fibres du printemps et de l'été.

⁶ FAUGERAS Pierre-Antoine. Thèse de doctorat : chimie appliquée – chimie des substances naturelles. Limoges : Université de Limoges, 2012.

⁷ Biermann C.J., *Handbook of pulping and papermaking, second edition*, 1996.

Tous ces paramètres démontrent une grande diversité au sein des fibres lignocellulosiques. Cependant des points communs à toutes les fibres lignocellulosiques peuvent être mis en avant.

1.2.1.2 Structure des fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques sont entourées par la lamelle moyenne et la paroi primaire contenant des lignines, qui permettent de rigidifier les fibres. Ces dernières sont composées de trois parties. A la périphérie se situe la paroi primaire, qui joue un rôle de protection de la fibre lignocellulosique. Ensuite, on trouve la paroi secondaire qui est composée de filament de cellulose, cette dernière est divisée en trois couches. Enfin, au centre de la fibre se trouve le lumen, qui est un canal vide permettant la circulation de la sève (**Figure 1-06**).⁸

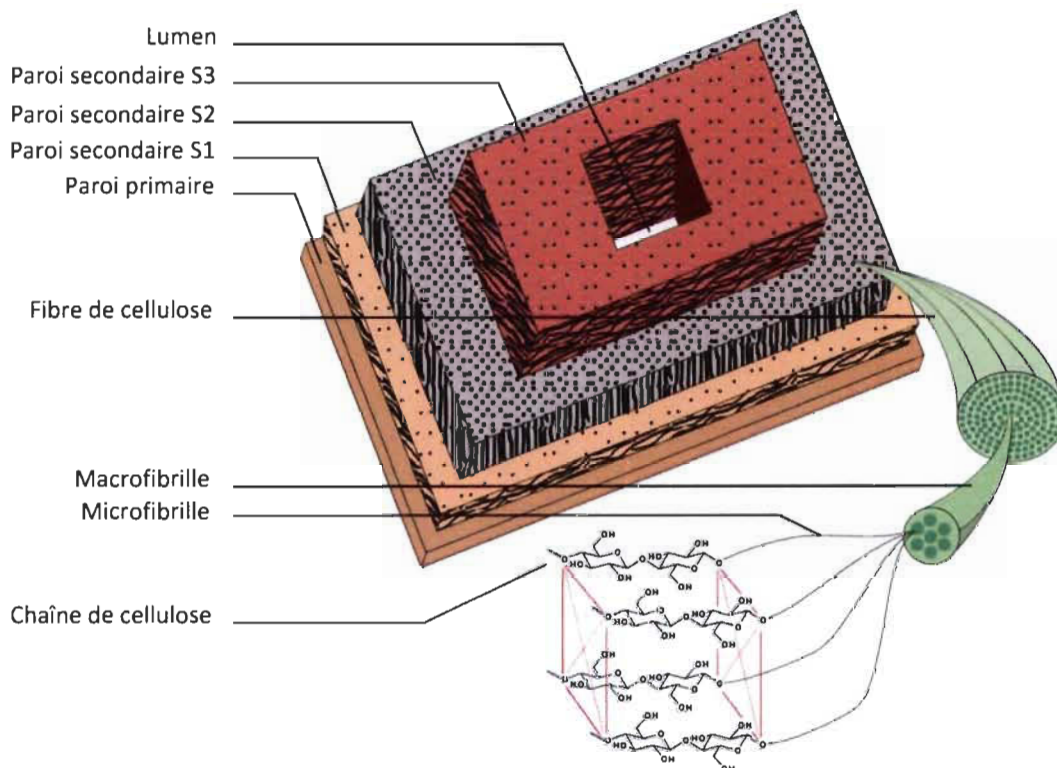


Figure 1-06 : De la fibre lignocellulosique à la cellulose.

Les fibres lignocellulosiques tirent leur force de la paroi secondaire. Cette solidité est due à une structure croisée de trois couches de fibres, orientées perpendiculairement les unes par rapport aux autres comme le montre la figure ci-dessus.

⁸ Hon D.N.-S., Shiraishi N., *Wood and cellulosic chemistry, second edition, revises and expanded*, 1990.

Afin de mieux se représenter les fibres de cellulose qui composent la paroi secondaire, il est possible de les comparer à des câbles multibrins. Dans ces câbles, les éléments de bases sont les glucoses, qui s'associent pour former des chaînes de celluloses. Ces dernières se regroupent en micro-fibrilles, qui se regroupent elles même en macro-fibrilles. L'agencement de ces dernières, forme une fibre de cellulose complète.

Les fibres lignocellulosiques sont également parsemées de ponctuations, sur toute leur surface et permettent la communication intercellulaire.

1.2.1.3 Composition des fibres lignocellulosique

Les fibres lignocellulosiques possèdent donc une structure spécifique, qui leur confère une résistance indispensable au maintien des végétaux. En plus d'une architecture complexe, les fibres lignocellulosiques sont composées majoritairement de trois types de polymères : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Leurs proportions varient en fonction de leur localisation dans les fibres lignocellulosiques (**Tableau 1-01**).

Tableau 1-01 : Proportion moyenne des composants des fibres lignocellulosique.

Couches	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignines (%)
Lamelle	0	10	90
Paroi primaire	10	20	70
Paroi secondaire Externe (S1)	35	25	40
Paroi secondaire Moyenne (S2)	55	30	15
Paroi secondaire Interne (S3)	55	40	5

D'une manière générale, le pourcentage de cellulose est croissant de l'extérieur vers l'intérieur des fibres lignocellulosiques.

1.2.1.3.1 La cellulose

La cellulose est le composé majoritaire des fibres lignocellulosiques, comme le montre le **tableau 1-01**. La formule brute d'une Unité AnhydroGlucose (UAG), $C_6H_{10}O_5$,

a été découverte en 1838 par Anselme Payen.⁹ Quant au terme de cellulose, il n'est apparu qu'un an plus tard en 1839, dans un rapport de l'académie française. La structure chimique de la cellulose, constituée d'un enchaînement de glucoses, plus précisément d'anhydroglucopyranoses, reliés entre eux par des liaisons β -1,4, a été élucidée plus tardivement par Hermann Staudinger en 1920.¹⁰ Les extrémités d'une chaîne de cellulose sont de deux natures différentes : l'une est réductrice, l'autre ne l'est pas (**Schéma 1-01**).

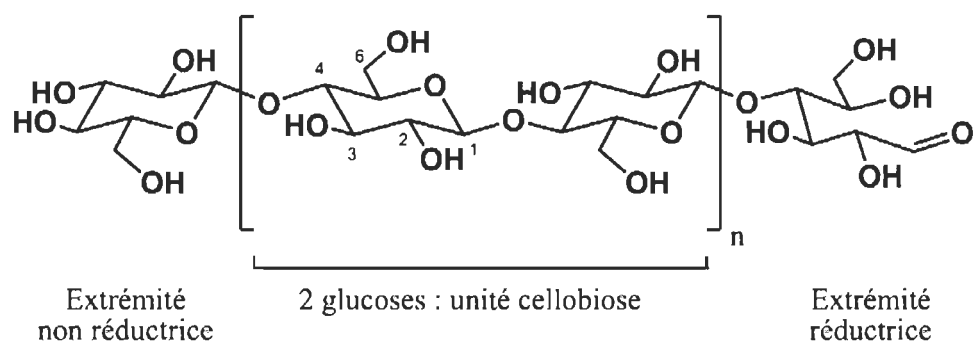


Schéma 1-01 : Structure chimique de la cellulose.

Dans le cas des fibres lignocellulosiques provenant du bois, cet enchaînement d'unités anhydroglucose est généralement compris entre 300 et 1700 unités. Pour le coton, par exemple, ce chiffre peut atteindre 10000 unités. Les liaisons β -1,4 entre les glucoses confèrent à la cellulose une structure linéaire. Ces chaînes linéaires facilitent la formation de liaisons hydrogène inter-chaînes et intra-chaînes entre les hydroxyles des positions 2, 3 et 6, ainsi qu'avec l'oxygène du cycle. Ces liaisons diffèrent en fonction du type de cellulose (**Schéma 1-02**).

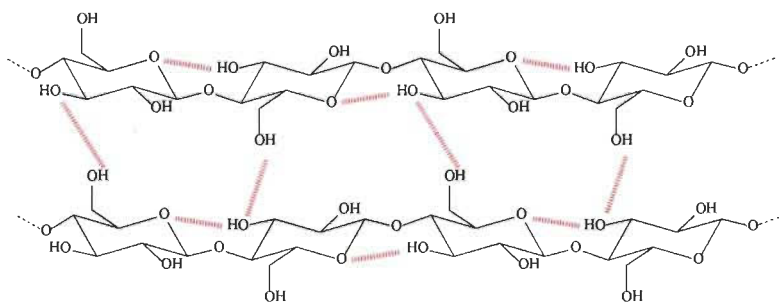


Schéma 1-02 : Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires au sein de la cellulose.

⁹ (a) Payen A. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, **1838**, 7, 1052; (b) Payen A. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, **1838**, 7, 1125.

¹⁰ Staudinger H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, 53, 1073.

La cellulose possède un polymorphisme important, l'existence de sept morphologies a été démontrée par des études de RMN, FTIR et de diffraction des rayons X : I ($I\alpha$, $I\beta$), II, III (III_I , III_{II}), IV (IV_I , IV_{II}).¹¹ Les formes les plus courantes sont les morphologies I et II. La cellulose I est la cellulose native. La cellulose II est obtenue par mercérisation de la cellulose I, cette transformation est irréversible. Ce traitement consiste à plonger la cellulose I dans une solution de soude à 18%. Les celluloses III et IV quant à elles, sont obtenues respectivement par un traitement à l'ammoniaque et par un chauffage dans le glycérol (**Figure 1-07**).

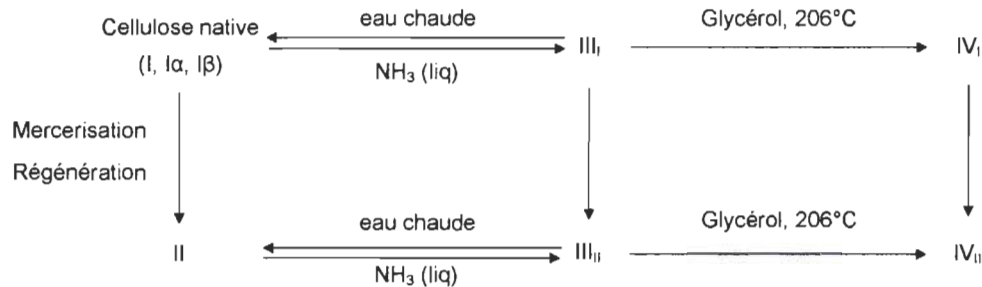


Figure 1-07 : Conditions de conversion des différentes morphologies de cellulose.

Les chaînes de la cellulose I sont toutes orientées de façon identique alors que celles de la cellulose II sont orientées antiparallèlement. Ce changement d'orientation des chaînes entraîne une modification des liaisons hydrogène intermoléculaires et une modification de l'angle inter-feuillets ce qui confère à la cellulose II une stabilité thermodynamique accrue (**Figure 1-08**).

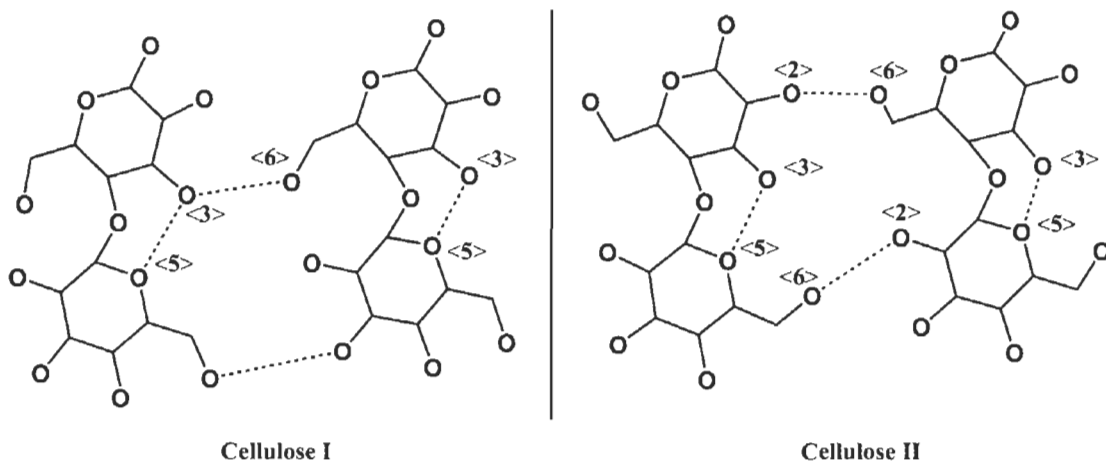


Figure 1-08 : Position des liaisons hydrogène dans la cellulose I et la cellulose II.

¹¹ (a) Kroon-Batenburg L.M.J., Bouma B., Kroon K., *Macromolecules*, **1996**, 29, 5695-5699.

La structure cristalline de la cellulose explique le caractère insoluble de celle-ci dans la plupart des solvants. Elle est également parsemée de zones amorphes. Ces zones, où l'espace inter-chaîne est plus grand, sont des points d'accès privilégiés pour les solvants et les réactifs.

Il est également à noter que les chaînes de cellulose sont responsables du caractère fibreux des fibres lignocellulosiques, contrairement aux hémicelluloses, qui, malgré leur nature plus complexe, n'ont qu'un rôle de lien entre les filaments de cellulose.

1.2.1.3.2 Les hémicelluloses dérivés du bois

Deuxième constituant des feuillus, les hémicelluloses sont chimiquement proches de la cellulose. En effet, il s'agit d'un polysaccharide ramifié. La nature des sucres diffère de la cellulose. Il n'existe pas de structure générale des hémicelluloses. Leurs compositions varient des racines aux branches et d'un arbre à l'autre. On peut cependant présenter la structure des hémicelluloses comme étant des polymères d'hexoses et de pentoses et d'acides uroniques linéaires ou ramifiés, dont le degré de polymérisation est compris entre 100 et 200 unités. Les hémicelluloses sont étroitement liées à la cellulose. Leurs chaînes ramifiées expliquent le caractère non cristallin et hydrophile des hémicelluloses. Il est cependant possible de distinguer les hémicelluloses de résineux de celles de feuillus, par des structures et des enchaînements caractéristiques.

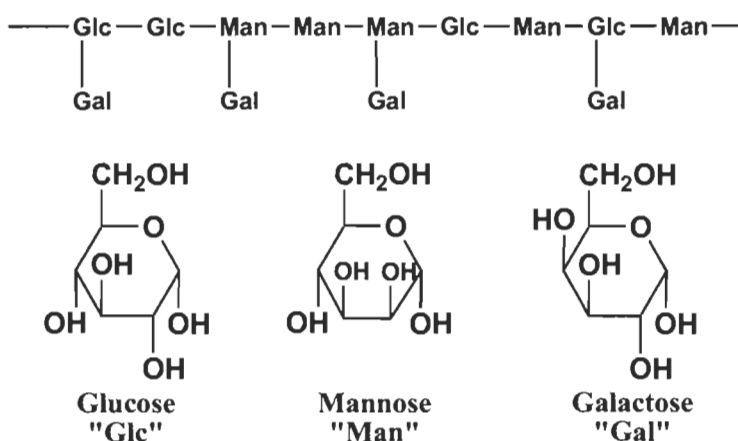


Schéma 1-03 : Exemple d'hémicellulose de résineux.

Les feuillus sont composés d'enchaînements de xylanes alors que les résineux présentent des enchaînements de galactoglucomannanes (**Schéma 1-03**).

1.2.1.3.3 Les lignines

Deuxième composant des résineux, il est délicat de donner une définition aux lignines tant leurs structures sont variables. Cependant d'un point de vue chimique, les lignines peuvent être définies comme un polymère à caractère aromatique, non polysidique, insoluble dans l'acide sulfurique concentré à 72%. Elles sont constituées d'unité phénylpropane, dont les monomères les plus caractéristiques sont représentés dans le **schéma 1-04**.

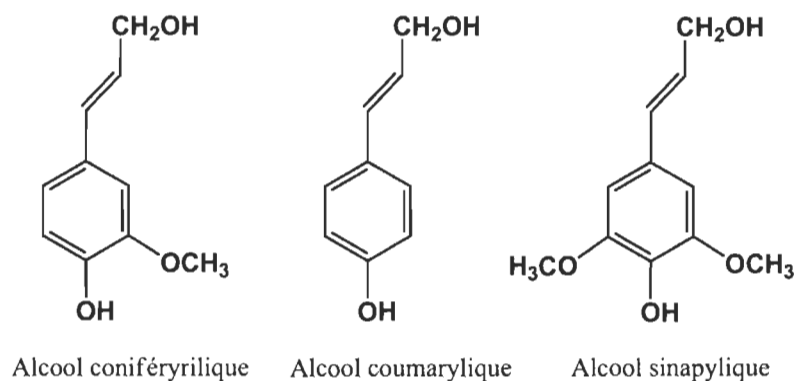
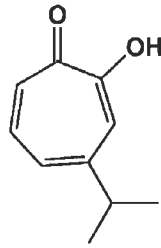


Schéma 1-04 : Structure des monomères de lignines.

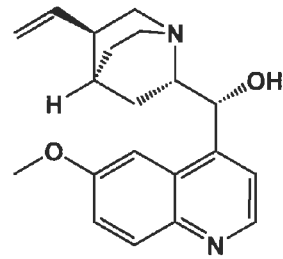
Les lignines sont présentes dans la paroi. Elles possèdent la particularité de ramollir à la chaleur, entre 130 et 150 °C, ce qui, d'un point de vue industriel, facilite leur élimination de la pâte à papier *via* des procédés d'extractions à la vapeur.

1.2.1.3.4 Matières extractibles et matières inorganiques

Certains éléments sont présents en faibles quantités dans les fibres. Leur pourcentage varie entre 2 et 6%. Les matières inorganiques regroupent tous les composés présents dans les cendres. Les matières extractibles sont obtenues par distillation ou entraînement à la vapeur, et regroupent les résines, les cires, les tanins, les matières grasses et une multitude d'autres substances organiques tel que l'hinokitiol et la quinine par exemple (**Schéma 1-05**).



hinokitiol (β -thujaplicine extrait de *Thuja plicata*)



quinine (alcaloïde extrait de *Cinchona pubescens*)

Schéma 1-05 : Exemple d'extractibles.

Comme nous l'avons déjà précisé, l'objectif des différents procédés de mise en pâtes, que nous allons décrire, est d'extraire les fibres lignocellulosiques des végétaux qui les abritent.

1.2.2 Les pâtes mécaniques

Les techniques de fabrications de pâtes mécaniques sont basées sur le raffinage du bois. Elles ont toutes la particularité de conserver une proportion de lignines mélangées aux fibres cellulosiques, d'où le nom de fibres lignocellulosiques. Ces pâtes mécaniques peuvent être classées en fonction des effets produits sur les fibres lignocellulosiques pendant leur fabrication (**Figure 1-09**).

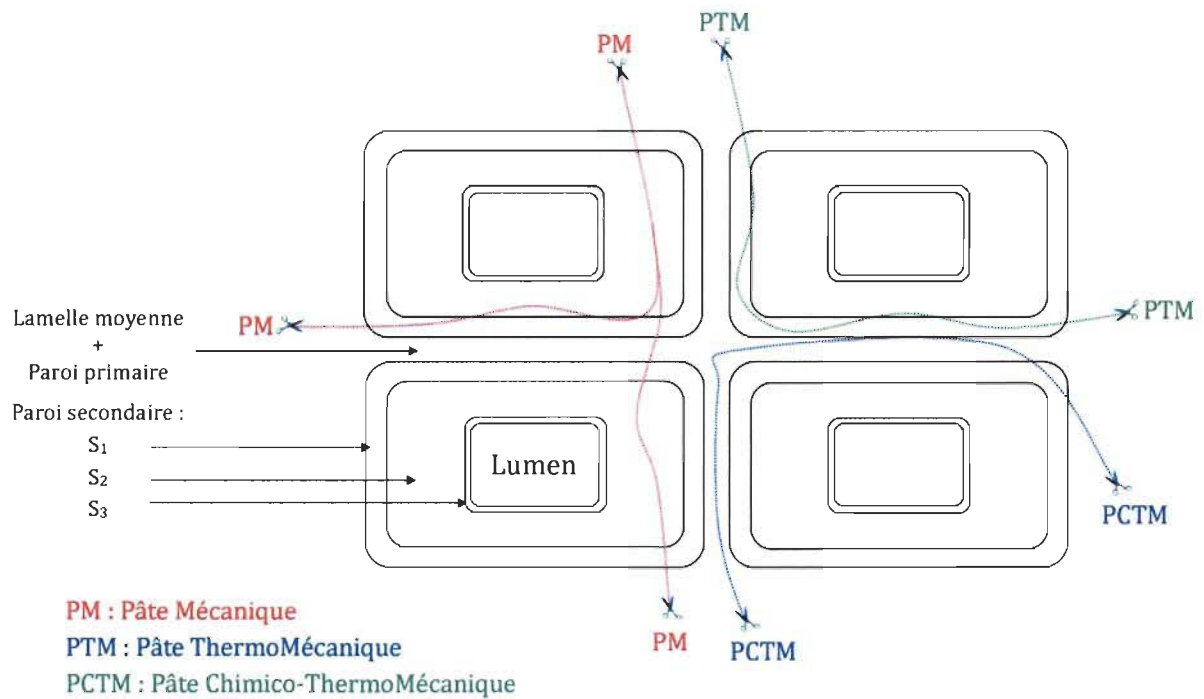


Figure 1-09 : Effet des traitements mécaniques sur les fibres lignocellulosiques.

1.2.2.1 La pâte mécanique (PM)

Le procédé conduisant à la pâte mécanique (PM) est le moins sélectif, il sépare les fibres lignocellulosiques en attaquant les parois ce qui a pour conséquence une grande fibrillation des fibres. Ce phénomène se traduit par l'apparition de micro-fibrilles de cellulose à la surface des fibres lignocellulosiques. De plus, étant donné le caractère peu sélectif de ce raffinage, la lamelle moyenne et la paroi primaire, riche en lignine, rentre aussi dans la composition de cette pâte. Ce procédé de mise en pâte mécanique consomme beaucoup d'énergie (1800 à 2400 kWh/tonne) mais présente néanmoins l'avantage d'offrir des rendements élevés qui varient entre 90 et 95%.

1.2.2.2 La pâte thermo-mécanique (PTM)

Le procédé conduisant à la pâte thermo-mécanique (PTM) comporte une étape de cuisson à la vapeur à haute pression avant raffinage, qui ramollit les lignines et facilite la séparation des fibres. Ce procédé est le plus intéressant de par son rendement élevé (90-95%) et sa consommation énergétique assez faible (1200-1800 kWh/tonne). Cette mise en pâte abîme peu les fibres, ce qui en fait le procédé le plus communément utilisé dans le cas des procédés de mise en pâte mécanique.

1.2.2.3 La pâte chimico-thermo-mécanique (PCTM)

La pâte chimico-thermo-mécanique (PCTM) est la plus proche des pâtes chimiques car elle conserve l'intégrité des fibres. Cette mise en pâte complète le lessivage à haute température du procédé PTM par l'ajout d'un léger traitement chimique, éliminant une partie des lignines et des extractibles. La consommation énergétique de ce procédé est de l'ordre de 1400 kWh/tonne avec un rendement plus faible variant entre 80 et 90%.

En conclusion, les procédés conduisant aux pâtes mécaniques sont peu sélectifs et consomment une quantité d'énergie importante. Par contre, ils présentent des rendements élevés.

1.2.3 Les pâtes chimiques

Les procédés de mise en pâte chimique sont quant à eux beaucoup plus sélectifs. Deux procédés sont communément employés. Ils présentent le même objectif, dissoudre un maximum de lignines et d'hémicelluloses, afin de libérer les fibres lignocellulosiques sans les endommager (**Figure 1-10**).

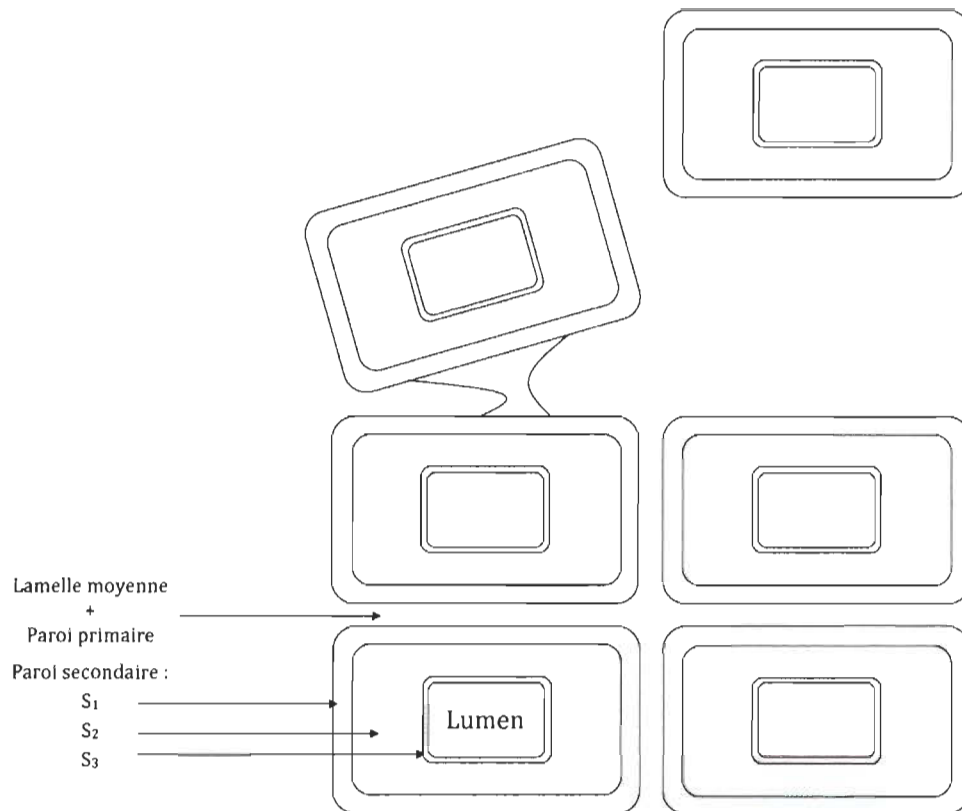


Figure 1-10 : Effet de procédés chimiques sur les fibres lignocellulosiques.

Le premier procédé dit au sulfite utilise des mélanges d'acide sulfureux (H_2SO_3) et de sels alcalino-terreux (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , ou Ca^{2+}) afin de dissoudre les lignines en formant des lignosulfonates.

Le second procédé met, quant à lui, en jeu un processus basique aux sulfates. On parle alors de pâte Kraft. Il est détaillé dans la **figure 1-11**. Il s'agit d'une cuisson chimique alcaline, visant à libérer les fibres lignocellulosiques des copeaux de bois.

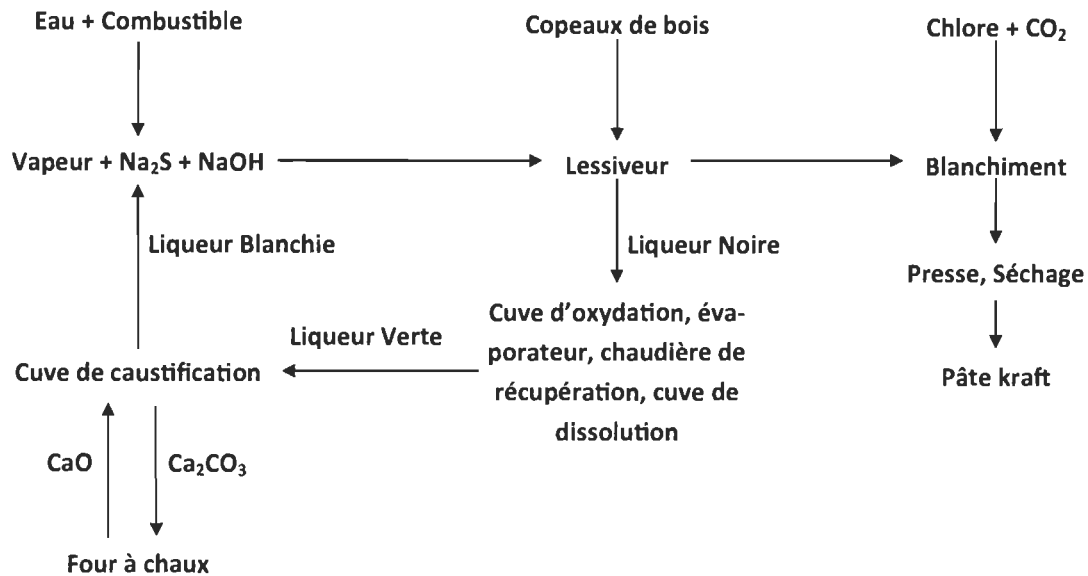


Figure 1-11 : Procédé Kraft.

La lignine est dissoute dans une solution de soude caustique et de sulfure de sodium. La liqueur résiduaire obtenue après lessivage est ensuite concentrée par évaporation puis brûlée dans une chaudière de récupération qui recycle le sulfure de sodium solide et utilise la matière organique comme source d'énergie. Un four à chaux récupère l'oxyde de calcium pour la caustification de la liqueur du lessiveur. La pâte après lessivage est quant à elle blanchie par l'action du chlore, puis séchée et stockée. Ce procédé est le plus employé car il présente l'avantage de réutiliser ses coproduits.

Les grandes caractéristiques des deux familles de pâte chimique et mécanique peuvent être résumées en quelques points essentiels. Les pâtes mécaniques sont composées de cellulose, hémicelluloses et de lignines. Les fibres de ces pâtes sont plus courtes que dans le cas d'une pâte chimique mais présentent une fibrillation plus importante. Les pâtes chimiques possèdent, quant à elles, des fibres, quasi intactes, plus longues que celles issues des pâtes mécaniques. Enfin, ces pâtes ne contiennent que très peu de lignines (moins de 5%).

1.3 La fabrication du papier

Une fois la pâte obtenue à partir de rondins ou de copeaux de bois, il reste l'étape essentielle de la fabrication du papier. Pour cela, une dispersion aqueuse de fibres lignocellulosiques, est projetée, raffinée, mélangée, nettoyée et désaérée avant son utilisation sur une machine à papier.¹²

Dans le processus de raffinage, les fibres lignocellulosiques circulent dans des espaces étroits entre des disques profilés tournant à haute vitesse, qui fibrillent leurs couches externes, augmentant ainsi la surface spécifique des fibres.

Une fois raffinées les fibres sont combinées avec des additifs pour augmenter la résistance du papier. À différents stades du processus, des flocculants sont ajoutés pour améliorer la rétention de ces additifs. Les agents de flocculation couramment retrouvés sont : l'amidon cationique, les polyacrylamides, les polyéthylèneimine, et différents composés contenant de l'aluminium. La plupart des flocculants possèdent une charge cationique. De nouveaux systèmes de rétention utilisent également de l'amidon modifié amphotère. Quelques exemples de ces derniers sont présentés dans le schéma 1-06.

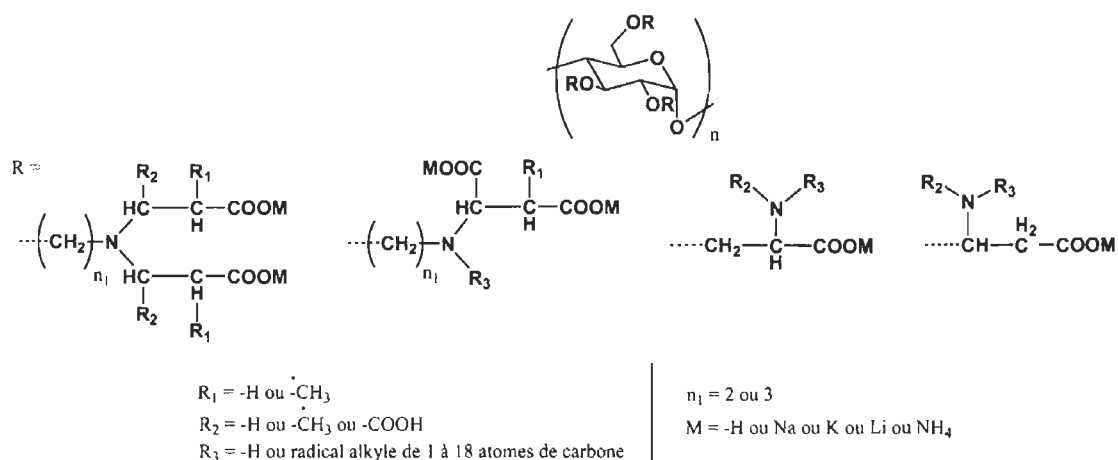


Schéma 1-06 : Exemples d'amidon amphotère.

La pâte modifiée est diluée à une concentration de 0,3% à 0,8%, désaérée et envoyée à la machine à papier (Figure 1-12).

¹² BeMiller J., Whistler R., *Starch Chemistry and Technology*, 2009.

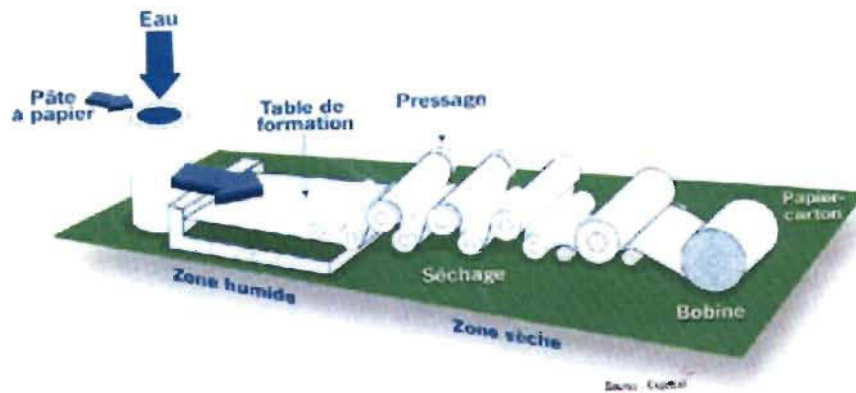


Figure 1-12 : Machine à papier simplifiée.¹³

Le mélange est ensuite distribué sur toute la largeur de la machine. L'eau est alors retirée du matelas de fibres formé. La feuille quitte ce stade avec une teneur en eau d'environ 80%. Elle est encore tendre et doit être soutenue par des feutres ou des tissus pour le passage ultérieur à travers la section de presse de la machine. En appuyant sur la feuille, celle-ci est déshydratée à une concentration en matières solides de 40% à 50%. Après le pressage, la feuille passe à travers un système de cylindres chauffés à la vapeur. Pendant le séchage, la feuille est retenue par des tissus, qui l'empêchent de se rétracter et donc de se déformer. Enfin, le papier est collecté sur une bobine.

Différents procédés de finition sont utilisés pour améliorer la surface du papier et contrôler son épaisseur et sa densité. Par exemple dans le procédé de calandrage, le papier préalablement asséché est comprimé par un ou plusieurs cylindres hydrauliques chargés, ce qui améliore le lissé du papier et diminue sa densité.

Le collage de surface est pratiqué au sein de la machine à papier au bout d'environ deux tiers de la section de séchage. En général, une dispersion d'amidon ou d'un autre liant, est appliquée sur le papier lors de son passage au travers des rouleaux de presse. L'encollage de surface est principalement utilisé pour augmenter la résistance de la surface du papier, en particulier face au peluchage.

Dans le cadre de notre projet nous nous sommes particulièrement intéressés aux utilisations de l'amidon, et de l'amidon chimiquement modifié dans le domaine de l'industrie papetière.

¹³ Source : Portail International Archivistique Francophone.

1.4 L'amidon

1.4.1 Les usages actuels de l'amidon dans l'industrie papetière

La plupart des amidons utilisés dans l'industrie papetière sont des produits spécifiques qui ont été modifiés par hydrolyse contrôlée, oxydation ou dérivatisation.¹⁴

Ainsi on distingue :

- les amidons hydrolysés par traitements acides en milieu aqueux à 50 °C. Ils sont utilisés essentiellement pour l'encollage de surface ou lors du calandrage¹⁵ ;
- les amidons oxydés par l'hypochlorite de sodium ou des peroxydes.¹⁶ Ils sont disponibles sur un large éventail de viscosité et servent essentiellement comme agent d'encollage de surface à bas coût¹⁷ ;
- les amidons étherifiés qui sont largement utilisés pour le couchage du papier ou l'encollage en surface¹⁸ ;
- les amidons estérifiés obtenus par réaction avec l'anhydride acétique ou des chlorures d'acide. Ils sont utilisés spécifiquement pour former des films sur la surface des feuilles, leur apportant flexibilité, souplesse et transparence¹⁹ ;
- les amidons cationiques qui sont obtenus par réactions avec des amines tertiaires. ²⁰ Historiquement, ils ont été utilisés en tant qu'agent de rétention lors de la formation de la feuille. Actuellement ils remplacent les agents d'encollage de surface traditionnels (caséine, latex...) ;
- les amidons anioniques servent d'épaississant dans les revêtements de surface colorés ou en tant que liant de surface.

L'amidon fait donc l'objet de nombreuses utilisations dans l'industrie papetière.

¹⁴ Glittenberg D., Hemmes J.L., Bergh N.O., *Paper Technol.*, **1995**, 36, 11-18.

¹⁵ (a) Singh V., Ali S.Z., *Starch/Stärke*, **1987**, 39, 402-405; (b) Pessa E., Suortti T., Autio K., Poutanen K., *Starch/Stärke*, **1992**, 44, 64-69.

¹⁶ (a) Hebeish A., El-Thalbutth I.A., Refai R., Ragheb A., *Starch/Stärke*, **1989**, 41, 293-298; (b) Forssell P., Hamunen A., Autio K., Suortti T., Poutanen K., *Starch/Stärke*, **1995**, 47, 371-377.

¹⁷ Wing R.E., *Starch/Stärke*, **1994**, 46, 414-418.

¹⁸ (a) van Warners A., Stamhuis E.J., Beenackers A.C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 981-992; (b) Kuipers N.J.M., Stamhuis E.J., Beenackers A.C., *Starch/Stärke*, **1996**, 48, 22-29; (c) van Warners A., Lammers G., Stamhuis E.J., Beenackers A.A.C.M., *Starch/Stärke*, **1990**, 42, 427-431.

¹⁹ Khalil M.I., Hashem A., Hebeish A., *Starch/Stärke*, **1995**, 47, 394-398.

²⁰ (a) El-Alfy E.A., Samaha S.H., Tera F.M., *Starch/Stärke*, **1991**, 43, 235-238; (b) Hellwig G., Bischoff D., Rubo A., *Starch/Stärke*, **1992**, 44, 69-74.

1.4.2 Structure de l'amidon

L'amidon dans les plantes se présente sous formes de granules dont la forme et la taille sont spécifiques à une plante donnée. Pour le maïs, ces granules sont polygonales et rondes (\varnothing : 5-25 μm), alors que pour les pommes de terre, elles sont ovales (\varnothing : 15-100 μm). L'amidon est composé d'un mélange d'amylose et d'amylopectine, présent en quantité variable en fonction des plantes choisies (**Tableau 1-02**).

Tableau 1-02 : Composition de l'amidon.

Amidon	Amylose		Amylopectine	
	% en poids	DP _n (unité glucose)	% en poids	DP _n (unité glucose)
Maïs	29	480	71	1450
Pomme de terre	25,5	850	74,5	>2000

1.4.2.1 L'amylose

L'amylose est constitué d'anhydroglucopyranoses, tout comme la cellulose mais reliés entre eux par des liaisons α -1,4. Ce type de liaison lui confère une structure en hélice dont chaque tour est composé de 6 unités anhydroglucopyranoses (**Schéma 1-07**).

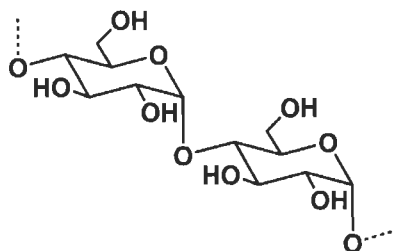


Schéma 1-07 : Structure de l'amylose.

1.4.2.2 L'amylopectine ou isoamylose

L'amylopectine possède une chaîne principale dont la structure est similaire à celle de l'amylose avec des ramifications *via* des liaisons α -1,6 toutes les 24 à 30 unités. Ces ramifications sont également composées d'unités anhydroglucopyranoses (**Schéma 1-08**).

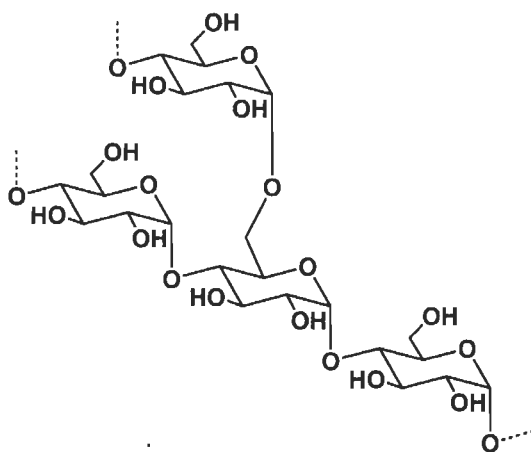


Schéma 1-08 : Structure de l'amylopectine.

1.4.3 Procédés de productions

Différents procédés de production permettent d'extraire l'amidon des plantes.²¹ Il est alors fait mention d'amidon natif et d'amidon modifié. Les amidons natifs sont issus essentiellement de deux procédés d'extractions, un procédé à sec et un procédé humide. Les amidons ne provenant pas de ces deux procédés sont dits modifiés.

1.4.3.1 Le procédé à sec

Dans le procédé à sec, les tubercules, graines, et autres parties des plantes riches en amidon, sont broyés puis séparés sur des tamis. Les deux inconvénients de cette méthode sont son coût énergétique et la difficulté d'obtenir un amidon sans impureté. C'est pour cela que cette technique est peu employée dans l'industrie, qui lui préfère le procédé humide.

1.4.3.2 Le procédé humide

Le procédé humide comporte plusieurs étapes. Les plus importantes sont le nettoyage, le trempage, le broyage, la séparation des constituants, l'épuration et l'étape finale de séchage.

1.4.3.2.1 Le nettoyage

La première étape est le nettoyage des pommes de terres ou des semences de maïs pour éliminer les matériaux libres tels que poussières, sables, débris, germes, protéines et autres matières qui ne feraient que réduire l'efficacité du procédé.

²¹ LECLERC André. Maîtrise en science des pâtes et papiers. Université du Québec, 2001.

1.4.3.2.2 Le trempage

Ce procédé commence par un trempage du produit obtenu après nettoyage dans une solution sulfite à 0,2% maintenue à 51-52 °C pendant une durée de 30 à 48 heures. Ceci permet de réhydrater et de ramollir toute la matrice protéine-amidon et ainsi faciliter les étapes suivantes. Ce trempage engendre la dénaturation de certaines enzymes naturelles qui nuiraient au procédé et à la qualité du produit final.

1.4.3.2.3 Le broyage et la séparation

Les semences, ou les tubercules, sont ensuite soumis à un broyage léger pour dégager les granules d'amidon, le gluten et les germes. Les germes riches en huile sont récupérés en surface. Les fibres restantes sont séparées à leur tour de l'amidon et du gluten par filtration sur tamis. Ensuite, le gluten, plus léger que l'amidon, est séparé de celui-ci par des centrifugeurs.

1.4.3.2.4 La purification

La solution d'amidon obtenue au bas du centrifugeur est purifiée en passant dans une série d'épérateurs. L'amidon est finalement épaissi sur des tambours à filtre sous vide, puis séché à 11%, et stocké. Sous cette forme, l'amidon peut subir toutes sortes de modifications mais il est important de noter que le granule d'amidon n'a subi aucune transformation chimique ou physique, et qu'il conserve sa constitution initiale.

1.4.4 Caractéristiques physiques

Les caractéristiques physiques de l'amidon sont liées à des phénomènes de gonflement, de gélatinisation (gonflement de l'amidon lorsqu'il est ajouté à l'eau chaude) et de gélification (formation d'un gel). Les propriétés collantes et la rétrogradation sont des caractéristiques représentatives d'un amidon dans l'eau.

1.4.4.1 Gélatinisation

D'un point de vue pratique, quand l'amidon est mis en solution dans l'eau et chauffé progressivement. Les granules d'amidons gonflent, et se rompent, il est alors question de gélatinisation. La gélatinisation peut donc être définie comme la rupture des liaisons hydrogène au sein du granule d'amidon accompagnée de changements irréversibles de certaines caractéristiques, telles que les capacités d'absorption d'eau, de

gonflement des grains, de la perte de la biréfringence (caractéristique optique de l'amidon natif), et de l'augmentation de la solubilité et de la viscosité.²²

1.4.4.2 Gélification

Une des propriétés les plus importantes de l'amidon en solution est sa capacité à former des gels. Il est question de gélification d'amidon lorsque des molécules d'amidons dispersées dans l'eau, commencent à se réarranger et former un réseau tridimensionnel. Les associations inter-chaînes peuvent être à la fois de courte et de longue distance. Ces structures constituent des zones de jonction dans un réseau de gel. Pour des gels de polysaccharides, la densité et la stabilité des zones de jonction intermoléculaires déterminent les propriétés mécaniques de la structure du réseau. Pour les gels d'amidon, les interactions inter-chaîne impliquent généralement la formation de double hélice intermoléculaire stabilisée par des liaisons hydrogène. Ces structures sont loin d'être stables, et sont toujours soumises à l'influence des conditions thermiques, des traitements, ainsi que du ratio amylose/amylopectine. Ainsi, tout examen des structures des gels d'amidon et de leurs propriétés physiques, doit être considéré en tenant compte de la température et du type d'amidon étudié.

L'importance des ratios amylose/amylopectine s'explique par leur comportement en solution. L'amylose s'aligne et forme des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles de différentes chaînes. Ces liaisons font décroître le caractère hydrophile de l'amidon et provoquent la formation de gel, et ce, même à des concentrations faibles en amylose dans l'eau (3 à 4%). De plus, un refroidissement de la solution a tendance à accentuer le phénomène. Il est à noter qu'à des concentrations plus élevées, l'alignement des chaînes est rendu plus difficile, du fait de leurs encombrements stériques et donc le phénomène de gélification est limité.

Le comportement de l'amylopectine en solution est plus stable. Les molécules ne s'associent pas facilement entre elles du fait de leurs ramifications, et donc, ne forment pas facilement des gels. Le **tableau 1-03** présente les températures de gélifications, des amidons les plus couramment utilisés.

²² (a) Swinkels J.J.M., *Starch/Stärke*, **1985**, 37, 1-5. (b) Galliard T., Bowler P., *Starch: Properties and Potential*, **1987**; (c) Hill R.D., Dronzek B.L., *Starch/Stärke*. **1973**, 25, 367-372; (d) Hosney R.C., Atwell W.A., Lineback D.R., *Cereal Foods World*, **1977**; 22, 56-60.

Tableau 1-03 : Températures de gélifications de différentes variétés d'amidons.

Type d'amidon (à 5,4% dans l'eau)	Température de gélifications (°C)	
	Début	Sommet
Blé	54	69
Pomme de terre	58	71
Waxy Maïs (99% amylopectine)	62	81
Riz	66	82
Maïs	68	79

D'une manière générale, la propriété commune des différents amidons est l'insolubilité dans l'eau froide, qui conduit à une dispersion visqueuse (ou empois). Quand cette dispersion d'amidon dans l'eau est chauffée, les liaisons intermoléculaires s'affaiblissent. Jusqu'à 70 °C environ, les grains d'amidon s'hydratent, gonflent et l'amylose passe en solution. Si le mélange est refroidi, cette solution d'amylose forme un gel. Si le chauffage est poursuivi jusqu'à 95 °C, l'amylopectine restée dans les grains après diffusion de l'amylose donne une solution très visqueuse qui ne gélifie pas au refroidissement. Si le chauffage est maintenu quelques temps à 70 °C ou poursuivi au-delà de cette température, la viscosité de la solution chute brutalement avec la reformation de liens intermoléculaires (**Figure 1-13**). L'eau est expulsée de la masse d'amylopectine. C'est la rétrogradation de l'amidon.

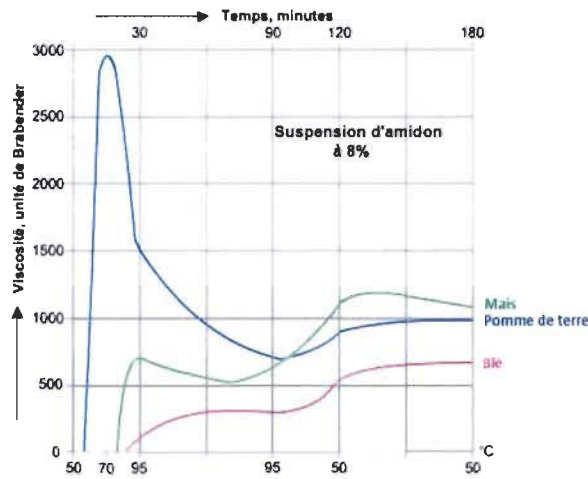


Figure 1-13 : Courbe de viscosité des amidons en fonctions du temps.²³

²³ source : société ROQUETTE FRERES

1.4.4.3 Rétrogradation

La rétrogradation est une réaction qui a lieu sur des amidons gélifiés. Les molécules d'amyloses et les zones linéaires de l'amylopectine se réorganisent à nouveau en une structure plus cristalline, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. La modification chimique des amidons peut réduire ou accroître la rétrogradation. Les amidons riches en amylopectine sont moins sensibles à la rétrogradation. De même, afin de réduire cette dernière, des additifs peuvent être utilisés (émulsifiants, nitrate de sodium...).

Comme nous l'avons décrit précédemment, l'amidon est largement utilisé dans l'industrie papetière, essentiellement en tant qu'agent d'encollage. Il a fait souvent l'objet de nombreuses modifications chimiques dans ce but.

1.5 Les modifications chimiques

L'intensité des recherches portant sur, l'amidon, la cellulose et les fibres lignocellulosiques, s'explique par trois raisons majeures : ces matériaux sont obtenus à partir d'une grande diversité de sources, ils sont annuellement renouvelables, et enfin ils sont intrinsèquement biodégradables.

1.5.1 Les amidons et la chimie des polymères

L'amidon est considéré comme un substrat intéressant pour la chimie des polymères depuis plus de 200 ans. L'intérêt essentiel des travaux sur l'amidon en tant que polymère est lié à l'impact de plus en plus important et négatif des plastiques, issus de la pétrochimie, sur notre environnement.²⁴ La majeure partie de ces travaux ont concerné des modifications chimiques dans le but de préparer des plastiques biodégradables ou d'intégrer l'amidon modifié chimiquement ou non à d'autres polymères issus de la pétrochimie, et ainsi, réduire le pourcentage de ces derniers dans les plastiques.

La première modification chimique de l'amidon qui a été réalisée pour la production de plastiques a conduit à la fabrication d'esters d'amidon.²⁵ Sagar & Merrill²⁶ ont préparé des esters de butyrates, valerates et hexanoates d'amidons riches en

²⁴ Giullet J., *Polymers and Ecological Problems*, Vol. 3, 1973.

²⁵ (a) Mack D.E., Shreve R.N., *Ind. Eng. Chem.*, 1942, 34, 304-309; (b) Mullen J.W., Pacsu E., *Ind. Eng. Chem.*, 1942, 34, 1209-1217; (c) Mullen J.W., Pacsu E., *Ind. Eng. Chem.*, 1943, 35, 381-384; (d) Whistler R.L., Schieltz N.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, 65, 1436-1437; (e) Whistler R.L., Hilbert G.E., *Ind. Eng. Chem.*, 1944, 36, 796-798; (f) Wolff I.A., Olds D.W., Hilbert G.E., *Ind. Eng. Chem.*, 1951, 43, 911-914.

²⁶ Sagar A.D., Merrill E.W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 58, 1647-1656.

amyloses avec des degrés de substitutions (DS) d'environ 2,8. Rivard et coll.²⁷ ont préparé une série d'esters d'amidon avec des DS et des longueurs de chaînes variables. Ils ont montré l'importance du DS ainsi que de la longueur des chaînes fixées, sur la biodégradation anaérobie (**Figure 1-14**). Ces matériaux se dégradent plus vite quand les esters greffés sont de courtes chaînes carbonées ou que les DS sont faibles. Enfin des mélanges hydrophobes biodégradables d'esters d'amidons et de polyesters ont fait l'objet de nombreux brevets concernant la préparation de plastiques plus écologiques.²⁸

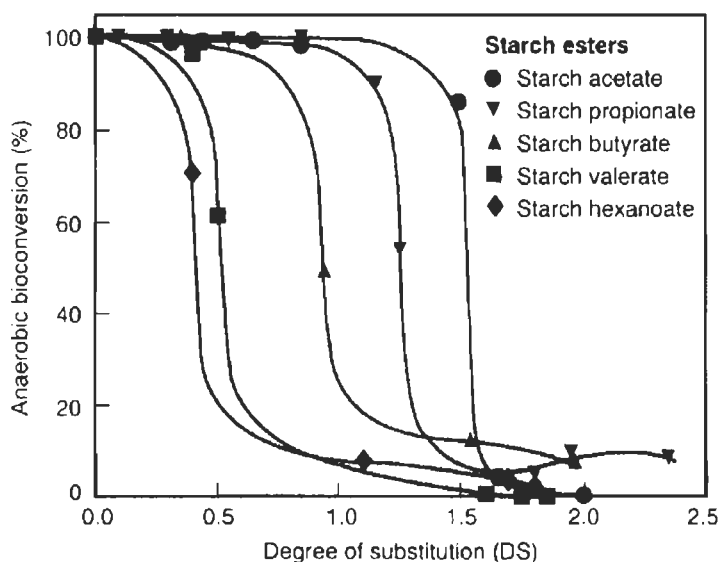


Figure 1-14 : Effet du DS sur la biodégradation anaérobie d'esters d'amidons.²⁷

Dans les matériaux composites, l'amidon granulaire sert d'agent de remplissage des résines polymériques.²⁹ Il permet d'influer sur la force, la dureté, la déformation à la chaleur, l'amortissement, la perméabilité, les caractéristiques électriques, la densité et enfin le coût du matériau. Ces composites possèdent généralement des modules d'élasticité* supérieurs aux polymères sans agents de remplissage. Ils peuvent par exemple être intégrés aux polyuréthanes³⁰ et aux chlorures de polyvinyle (PVC).³¹

²⁷ Rivard C., Moens L., Roberts K., Brigham J., Kelley S., *Enz. Micro. Technol.*, **1995**, 17, 848-852.

²⁸ (a) Borchers G., Dake I., Dinkelaker A., Sachetto J.-P., Zdrahala R., Rimsa S., Loomis G., Tatarka P.D., Mauzac O., *International Patent Appl.*: WO 93/20110, **1993**; WO 93/20140, **1993**; WO 93/20141, **1993**; WO 94/07953, **1994**; (e) Bloembergen S., Narayan R., *US Patent* : 5 462 983, **1995**.

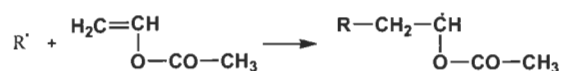
*modules d'élasticité : constante qui relie la contrainte de traction et la déformation.

²⁹ Nielsen L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites, Vol. 2*, **1974**.

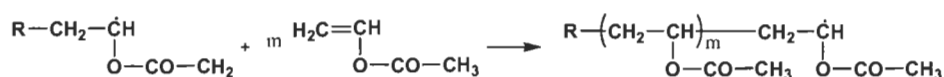
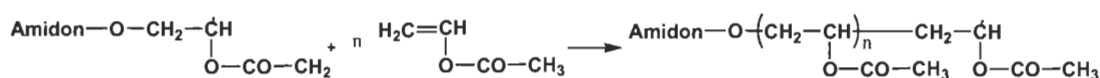
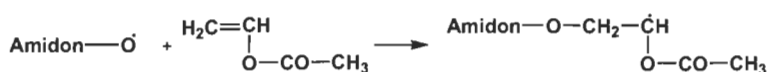
³⁰ (a) Otey F.H., Bennett F.L., Mehlretter C.L., *US Patent* : 3 405 080, **1968**; (b) Bennett F.L., Otey F.H., Mehlretter C.L., *J. Cell. Plast.* **1967**, 3, 369-373; (c) Otey F.H., Westhoff R.P., Kwolek W.F., Mehlretter C.L., Rist C.E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1969**, 8, 267-274.

D'autres travaux décrivent l'utilisation de réactions radicalaires permettant de fixer des polymères hydrophobes sur l'amidon. Le **schéma 1-09** en présente un exemple. Un radical amidon réagit dans un premier temps avec le monomère, l'acétate de vinyle. Dans un deuxième temps, il y a polymérisation de l'acétate de vinyle sur l'amidon. Ce type de procédure permet de créer un lien covalent entre l'amidon et les polymères (**Schéma 1-09**).³²

Amorçage



Propagation



Terminaison, par exemple, par réticulation

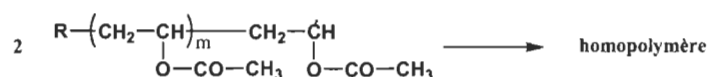
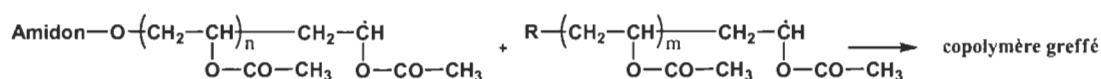
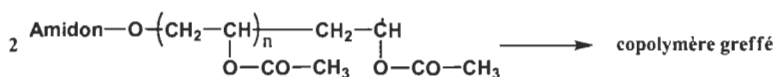


Schéma 1-09 : Synthèse d'amidon-poly(vinyl acetate).³²

³¹ (a) Westhoff R.P., Otey F.H., Mehlretter C.L., Russell C.R., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1974**, *13*, 123-125; (b) Griffin G.J.L., *US Patent* : 4 016 117, **1977**; 4 021 388, **1977**; 4 125 495, **1978**; 4 218 350, **1980**; (f) Griffin G.J.L., *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, **1994**; (g) Evangelista R.L., Nikolov Z.L., Sung W., Jane J.-L., Gelina R.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, *30*, 1841-1846; (h) Jane J.L., Gelina R.J., Nikolov Z., Evangelista R.L., *US Patent* : 5 059 642, **1991**; (i) Jane J.-L., Schwabacher A.W., Ramrattan S.N., Moore J.A., *US Patent* : 5 115 000, **1992**.

³² (a) Samaha S. H., Nasr H. E., Hebeish A., *Journal of Polymer Research*, **2005**, *12*, 343-353; (c) Stannett V.T., Fanta G.F., Doane W.M., *Absorbency*, **1985**; (d) Fanta G.F., Doane W.M., Wurzburg O.B., *Modified Starches: Properties and Uses*, **1986**.

L'amidon peut également être intégré à des polymères pour obtenir des mousses. Dans les travaux de Wu et coll.³³ par exemple, l'amidon est simplement mixé à 100 tours par minute à une température de 90 °C pendant 20 min en présence de polyuréthane, pour obtenir une mousse de polyuréthane.

Le développement de nouveaux matériaux intégrant l'amidon est donc un sujet de recherche contemporain, comme le montrent les exemples précédents. Les domaines d'applications sont très vastes puisqu'au travers des différentes utilisations, l'amidon permet d'améliorer les propriétés physiques des matériaux en augmentant par exemple, la rigidité, la dureté et la résistance à la chaleur. C'est dans cette optique que nous avons entrepris ces travaux.

³³ Zhang Y., Leng Y., Zhu M., Fan B., Yan R., Wu Q., *Carbohydrate Polymers*, **2012**, *88*, 1208-1213.

2 Objet du travail

Le présent projet porte sur la réticulation de fibres lignocellulosiques de pâtes à papier et d'amidon, afin d'explorer de nouveaux champs d'applications et de nouvelles voies de valorisations de la pâte à papier. Cette réticulation permettrait à la fois d'intégrer l'amidon à la pâte à papier et de former un réseau tridimensionnel renforcé pouvant conduire à des matériaux plus résistants, et présentant des caractéristiques physiques intéressantes (**Figure 2-1**).

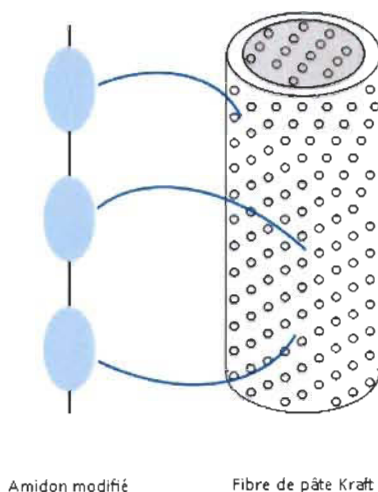


Figure 2-1 : Réticulation des fibres lignocellulosiques et d'amidon.

Nous nous sommes donc intéressés aux matériaux contenant de l'amidon et de la cellulose modifiés chimiquement, ou pas.

2.1.1 Matériaux à base de mélange de cellulose et d'amidon modifié chimiquement

Dans les travaux d'Ari Rosling et coll.³⁴, l'amidon de pommes de terre est modifié par réaction d'éthérisation permettant de fixer des groupements « allyl glycidyl éther » (AGE). Ces modifications ont conduit à l'amidon modifié avec des DS de 1,3 et 2,3 (**Schéma 2-1**).

³⁴ Duanmu J., Gamstedt E. K., Rosling A., *Starch*, **2007**, 59, 523-532.

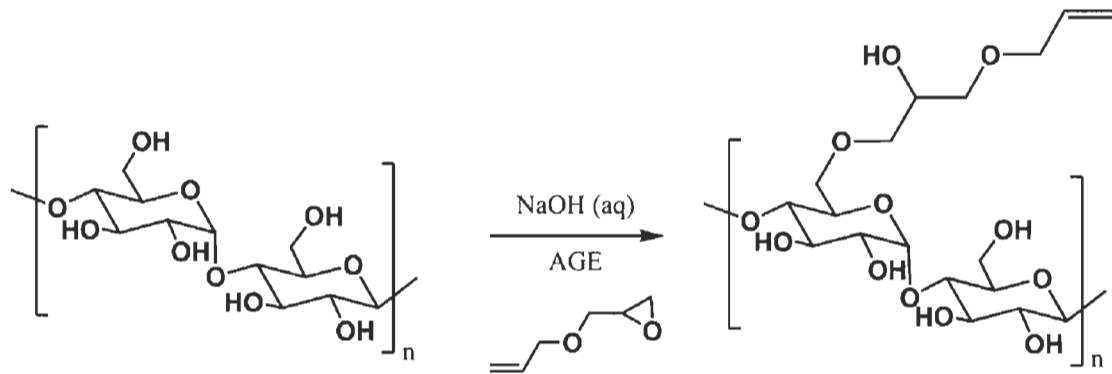


Schéma 2-1 : Modification de l'amidon par des AGE.³⁴

L'amidon ainsi modifié, a été mélangé à des fibres lignocellulosiques. Ce type de mélange subit ensuite un pressage à chaud. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le mélange contenant 30% d'amidon modifié avec un DS de 2,3 et 70% de fibres lignocellulosiques. Le matériau obtenu présente une stabilité en milieux aqueux, une résistance et une rigidité accrue.

Un autre exemple d'interaction entre l'amidon et la cellulose a été présenté récemment par André R. Fajardo et coll.³⁵, en 2012, dans le but de former de nouveaux hydrogels. Ces derniers sont préparés par addition de « nanowhiskers de cellulose »* sur de l'amidon préalablement modifié avec des polyacrylates de sodium (**Schéma 2-2**). La cellulose est incorporée au moment de la polymérisation de l'acrylate de sodium sur l'amidon, ce qui a pour conséquence de la piéger au sein du réseau tridimensionnel nouvellement formé.

*« nanowhiskers » de cellulose : forme de cellulose hautement cristalline avec des indices de cristallinité supérieure à 75%, se présentant sous la forme de petits bâtonnets de 3 à 30 nm de large pour une longueur comprise entre 100 et 1000 nm.

³⁵ Spagnol C., Rodrigues F. H. A., Pereira A. G. B., Fajardo A. R., Rubira A. F., Muniz E. C., *Cellulose*, **2012**, *19*, 1225-1237.

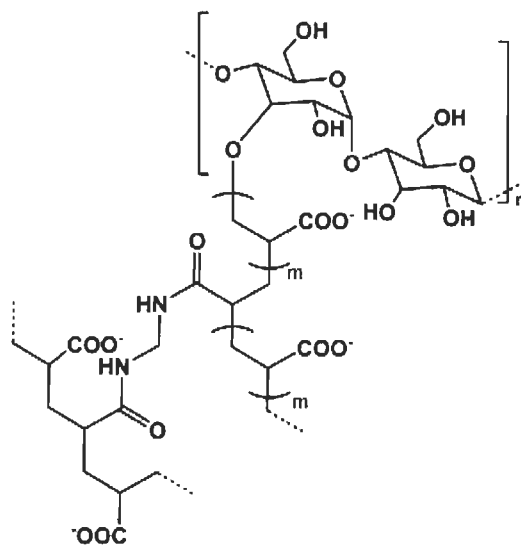


Schéma 2-2 : Réseau d'amidon modifié.³⁵

2.1.2 Les réactions de couplage covalent entre polysaccharides

A notre connaissance il n'existe pas de travaux décrivant la formation d'un réseau covalent entre la cellulose et l'amidon. Les différentes études de la littérature décrivent des réticulations entre des chaînes d'amidon ou des chaînes de cellulose. Nous donnerons quelques exemples.

Dans les travaux de Henk A. van Doren et coll.³⁶ l'amidon granulaire est lié de manière covalente *via* des nitroalcanes en utilisant le 2,5-dinitrohexane-1,6-diyl diacetate (Schéma 2-3).

³⁶ Heeres A., Henk A. D., Gotlieb K. F., Bleeker I. P., Kellogg R. M., *Carbohydrate Research*, **1998**, 310, 191-201.

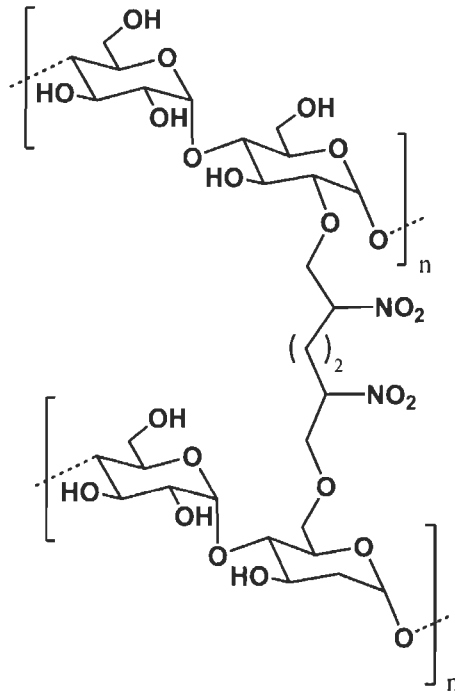


Schéma 2-3 : Couplage covalent entre des chaînes d'amidon
via des nitroalcanes.³⁶

Ce couplage a pour conséquence d'améliorer les capacités de gonflement du gel de polysaccharide ainsi généré par rapport aux gels plus traditionnels obtenus par réaction de l'épichlorhydrine sur des gels d'amidons. Ces différents gels trouvent généralement leurs applications dans les domaines chromatographiques.

Dans d'autres travaux,³⁷ l'amidon est réticulé par l'intermédiaire de groupement dihydroxypropylimidazolium (DHPI). Ces groupements permettent l'intégration de site ammonium quaternaire (**Schéma 2-4**).

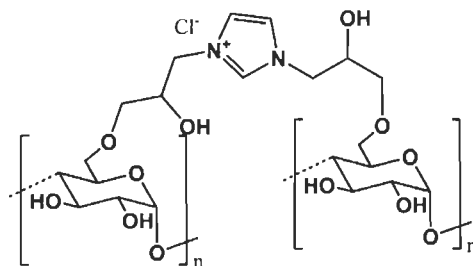


Schéma 2-4 : Structure d'amidon réticulé par l'intermédiaire de groupements DHPI.³⁷

³⁷ Simkovic I., Hricovini M., Sasinkova V., *Carbohydrate Polymers*, **2002**, 47, 131-136.

Ces amidons ioniques réticulés captent des pigments et des ions et jouent donc un rôle dans la dépollution des eaux par exemple.

Récemment Yiqi Yang et coll.³⁸ ont développé une méthode utilisant l'acide citrique pour réticuler l'amidon dans le but d'améliorer la résistance aux tensions des films d'amidon (**Schéma 2-5**).

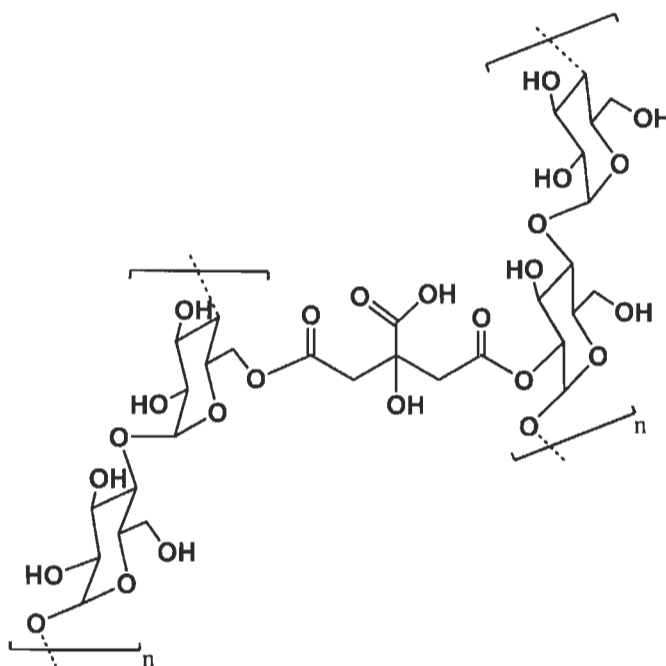


Schéma 2-5 : Réticulation d'amidon en utilisant l'acide citrique.³⁸

L'augmentation de résistance a atteint 150% par rapport aux films non réticulés existants.

Les réactions de « click-chemistry » ont également été utilisées pour réaliser des réticulations de polysaccharides.³⁹ Les matériaux obtenus sont retrouvés dans des domaines variés et servent aussi bien la chimie des matériaux que la chimie à visée biomédicale.

³⁸ Reddy N., Yang Y., *Food Chem*, **2010**, *118*, 702-711.

³⁹ (a) Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Boëns B., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., Lucas R., *Polymers*, **2011**, *3*, 1607-1651; (b) Maroda M., Bodnár M., Berkó S., Bakó J., Efs G., Csányi E., Szabó-Révész P., Hartmann J. F., Kemény L., Borbély J., *Carbohydrate Polymers*, **2011**, *83*, 1322-1329; (c) Zhao G., Hafrén J., Deiana L., Córdova A., *Macromolecular Rapid Communications*, **2010**, *31*, 740-744; (d) Mergy J., Fournier A., Hachet E., Auzély-Velty R., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2012**, *50*, 4019-4028.

2.1.3 Le concept de « click-chemistry »

Le concept de « click-chemistry »⁴⁰ est apparu en 2001, il vise à créer de façon simple des liaisons entre carbones en utilisant des hétéroatomes.⁴¹ Ce concept recouvre un grand nombre de réactions détaillées dans la **Figure 2-2**.

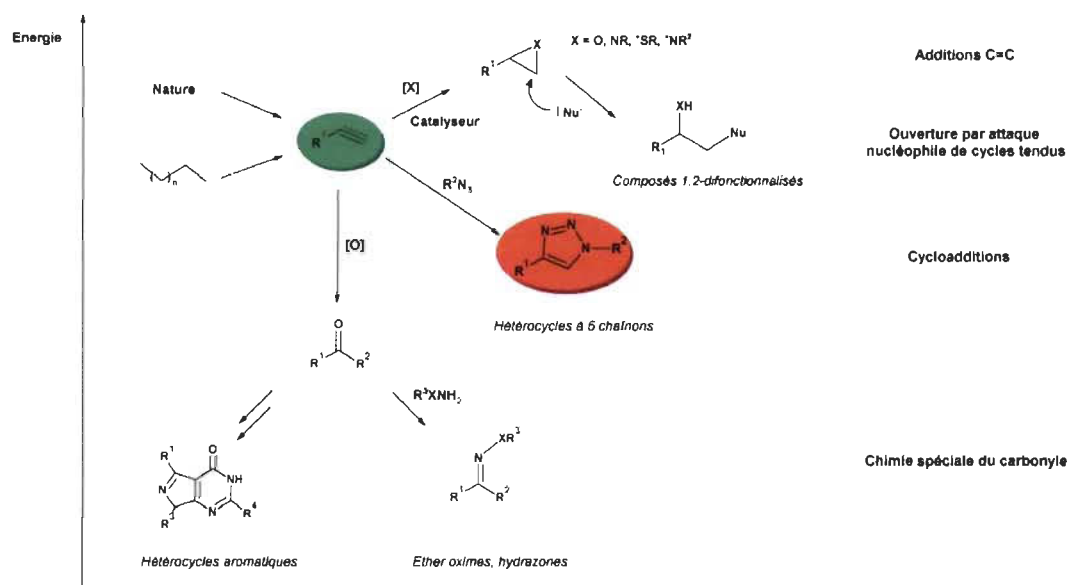


Figure 2-2 : Réactions types de « click-chemistry ». ⁴²

Les applications de la « click-chemistry » touchent de vastes domaines. Elles concernent la chimie thérapeutique, les sciences des matériaux, la biochimie, la chimie macrocyclique etc. La construction de composés nécessite, et le terme « click » n'est pas anodin, efficacité et rapidité. La dite réaction doit ainsi vérifier plusieurs critères généraux :

- être de large portée, et donner de bons rendements ;
- respecter le principe d'économie d'atomes ;
- générer des sous-produits inoffensifs qui pourront être éliminés par des méthodes non-chromatographiques ;
- être stéréospécifique.

⁴⁰ (a) Whiting M., Muldoon J., Lin Y. C., Siverman S. M., Lindstron W., Olson A. J., Kolb H. C., Finn M. G., Sharpless K. B., Elder J. H., Fokin V. V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1435-1439; (b) Tornøe C. W., Sanderson S. J., Mottram J. C., Coombs G. H., Meldal M. J. J., *Comb. Chem.*, **2004**, *6*, 312-324.

⁴¹ H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2004-2021.

⁴² (a) LUCAS Romain. Thèse de doctorat : chimie appliquée – chimie des substances naturelles. Limoges : Université de Limoges, **2009**; (b) <http://www.scripps.edu/chem/sharpless/click.html>.

D'autres conditions concernant les modes opératoires doivent aussi être prises en compte :

- des conditions simples de réalisation (inertie vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau) ;
- l'utilisation de matériels et réactifs facilement disponibles ;
- l'absence de solvant ou l'utilisation de solvants verts ;
- une isolation simple du produit par cristallisation ou distillation.

Outre ces critères, il ne faut pas oublier l'objectif premier : créer une liaison entre un atome de carbone et un hétéroatome. Ainsi, un grand panachage de réactions va permettre d'atteindre ce but (**Figure 2-2**) :

- les additions sur les liaisons multiples carbone-carbone (époxydation, dihydroxylation, addition de Michael etc.) ;
- les réactions faisant intervenir la fonction carbonyle (type non-aldol) telles que la formation d'urée, thiourée, hétérocycles aromatiques etc.
- les substitutions nucléophiles, et en particulier, celles faisant entrer en jeu une ouverture d'hétérocycles électrophiles tendus (époxydes, aziridines, ions épisulfoniums, etc.) ;
- enfin les cycloadditions d'espèces insaturées (Diels-Alder), et surtout les réactions de cycloadditions 1,3-dipolaires.

Parmi tous les exemples précités, la réaction de « click-chemistry » qui a connu un essor considérable ces dernières années est la cycloaddition 1,3-dipolaire, et plus précisément la cycloaddition [3+2] entre un alcyne terminal et un azoture (**Schéma 2-6**). Elle conduit à la formation d'un lien triazole qui présente l'avantage d'être stable vis-à-vis de l'hydrolyse acide ou basique, de subsister dans des conditions oxydantes ou réductrices, et d'être relativement résistant face aux dégradations métaboliques, tout en présentant l'avantage d'être non toxique.

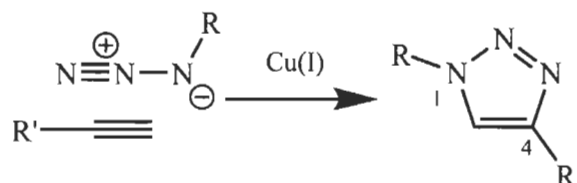


Schéma 2-6 : Formation du lien triazole par la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre.

La cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre (I) se présente donc comme une réaction de premier choix pour une réticulation rapide et efficace de fibres lignocellulosiques et de l'amidon.

Filipponen et coll.⁴³ ont, par exemple, utilisé cette réaction pour obtenir, par réticulation, des hydrogels de cellulose (**Schéma 2-7**). Des groupements propargyles d'une part, et azido d'autre part, ont été fixés à la cellulose par l'intermédiaire de fonctions amide avant de procéder au couplage.

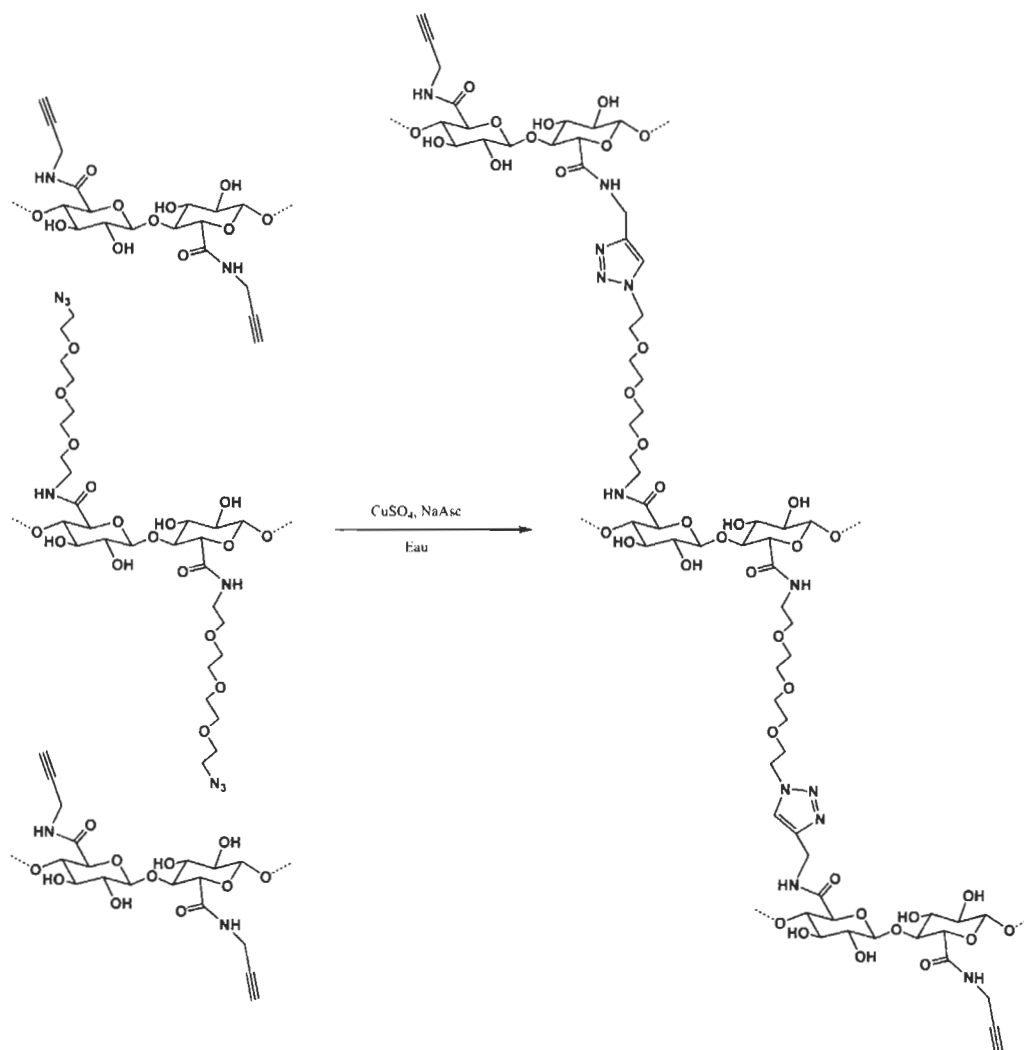


Schéma 2-7 : Synthèse d'hydrogels de cellulose en utilisant la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre I.⁴³

La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre est donc tout à fait applicable au domaine de la chimie des polysaccharides. Nous avons

⁴³ Filipponen I., Argyropoulos D. S., *Biomacromolécules*, **2010**, *11*, 1060-1066.

choisi cette réaction pour procéder à la réticulation de l'amidon et des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier.

Par ailleurs, il existe, dans la littérature, plusieurs méthodes de fonctionnalisation des polysaccharides, permettant de fixer des fonctions alcynes et azotures avec des degrés de substitutions variés. Ce panel de degré de substitution permettra d'obtenir des matériaux avec des taux de réticulations différents.

3 Couplage de la cellulose microcristalline et l'amidon par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre.

L'étude de faisabilité de la réticulation, et sa mise au point ont été réalisées en utilisant la cellulose microcristalline. Cette dernière étant le composant majoritaire des fibres lignocellulosiques, elle a servi de substrat modèle. Ce couplage est réalisé par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre, entre la cellulose azidée d'une part et l'amidon propargylé d'autre part (**Figure 3-1**).

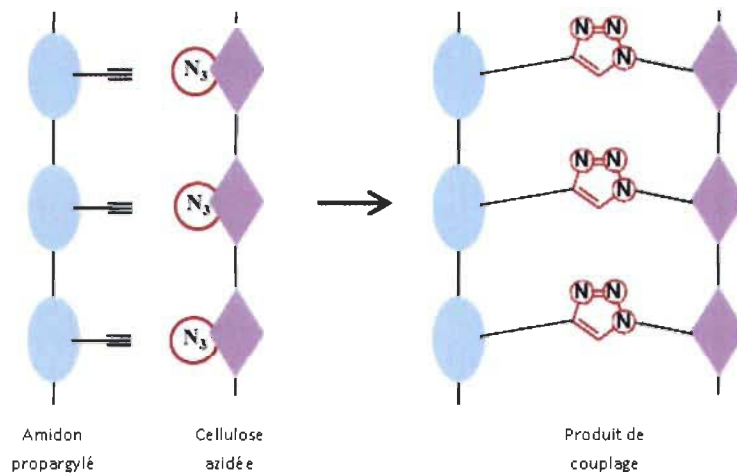


Figure 3-1 : Réticulation de l'amidon et de la cellulose par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen.

La cellulose est tout d'abord tosylée puis azidée, puis l'amidon est propargylé, avant de réaliser la réaction de couplage (**Schéma 3-1**).

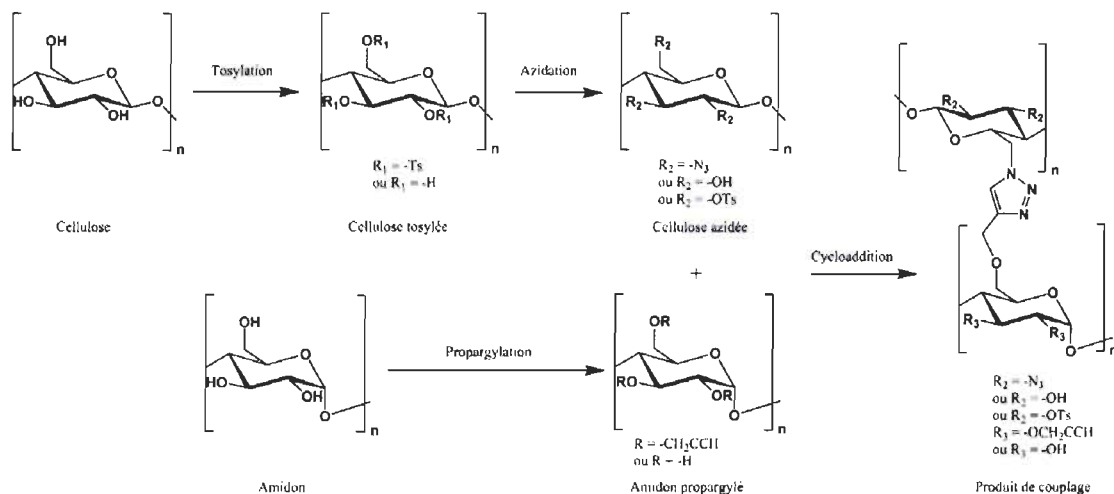


Schéma 3-1 : Stratégie de synthèse.

3.1 Modification chimique de la cellulose

La modification chimique de la cellulose peut s'avérer ardue compte tenue de ses caractéristiques structurales particulières. Les nombreuses liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires confèrent à la cellulose ses principales propriétés, la rendant insoluble dans la plupart des solvants organiques.

Afin de faciliter les modifications chimiques de la cellulose il est important de procéder dans un premier temps à sa solubilisation pour réaliser les réactions en milieu homogène.

3.1.1 Dissolution de la cellulose

Les solvants solubilisants la cellulose peuvent être classés en deux familles : les solvants dérivatisants et les non dérivatisants.

3.1.1.1 Les solvants dérivatisants

Les solvants dérivatisants, comme les mélanges DMF/péroxyde d'azote ou DMSO/formaldéhyde, réagissent avec la cellulose pour former des intermédiaires organosolubles.⁴⁴ Les inconvénients de ces solvants résident dans leur toxicité importante, et dans le fait qu'ils entraînent parfois des réactions parasites débouchant sur des incertitudes structurales.

⁴⁴ Stenius P., *Forest Products Chemistry. Papermaking Science and Technology*. 3, 2000.

3.1.1.2 Les solvants non dérivatisants

Les solvants non dérivatisants ne modifient pas chimiquement la cellulose. Ils peuvent être classés en trois familles suivant leur composition.

- Ceux constitués principalement de solvants organiques comme le mélange LiCl/DMAc sont les plus utilisés. Le lithium permet de rompre les liaisons hydrogène et d'obtenir une solution de cellulose homogène et limpide. Ce système développé par Mc Cormick et coll.⁴⁵, est d'autant plus intéressant qu'il ne dégrade pas la cellulose.⁴⁶ Cette dernière a néanmoins besoin d'un traitement préalable pour être dissoute. Une série d'échange de solvants H₂O/MeOH et MeOH/DMAc est nécessaire pour pouvoir effectuer la dissolution dans le LiCl/DMAc à une température de 70 °C. Le chlorure de lithium peut être remplacé par le bromure de lithium et le DMAc par la *N*-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP), le *N,N*-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone (DMI) ou encore la *N*-méthylpyridine. Enfin, Heinze et coll.⁴⁷ ont récemment montré que l'on peut dissoudre la cellulose en utilisant le mélange de solvant fluorure de tétrabutylammonium trihydrate/DMSO. Néanmoins, le système DMAc/LiCl précédemment évoqué reste le plus utilisé, aussi bien pour la modification chimique que pour sa dissolution dans un but analytique.
- Les solutions aqueuses de sels de cuivres ou de soude permettent la dissolution de la cellulose à faible degré de polymérisation en brisant les liaisons hydrogène. Isogai et Atalla⁴⁸ ont obtenu une solution aqueuse liquide à 5% de soude contenant 2% de cellulose après une congélation et une décongélation de la solution. De même Zhang et coll.⁴⁹ ont dissous la cellulose dans une solution d'urée contenant de l'hydroxyde de lithium ou de sodium. La congélation de la solution permet de briser les liaisons hydrogène inter-chaînes et ainsi les cations

⁴⁵ Dawsey T.R., McCormick C.L., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1990**, *30*, 405-440.

⁴⁶ Sjöholm E., Gustafsson K., Eriksson B., Brown W., Colmsjö A., *Carbohydr. Polym.*, **2000**, *41*, 153-161.

⁴⁷ (a) Heinze T., Dicke R., Koschella A., Kull A.H., Klohr E.A., Koch W., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 627-631; (b) Ass B.A.P., Frollini E., Heinze T., *Macromol. Biosci.*, **2004**, *4*, 1008-1013.

⁴⁸ Isogai A., Atalla R.H., *Cellulose*, **1998**, *5*, 309-319.

⁴⁹ (a) Cai J., Zhang L., *Macromol. Biosci.*, **2005**, *5*, 539-548; (b) Zhou J., Qin Y., Liu S., Zhang L., *Macromol. Biosci.*, **2006**, *6*, 84-89; (c) Ke H., Zhou J., Zhang L., *Polymer Bulletin*, **2006**, *56*, 349-357; (d) Cai J., Zhang L., Chang C., Cheng G., Chen X., Chu B., *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, *8*, 1572-1579; (e) Song Y., Sun Y., Zhang X., Zhou J., Zhang L., *Biomacromolecules*, **2008**, *9*, 2259-2264; (f) Liu S., Zhang L., *Cellulose*, **2009**, *16*, 189-198; (g) Qi H., Liebert T., Meister F., Heinze T., *Reactive & Functional Polymers*, **2009**, *69*, 779-784.

sodium ou lithium forment des complexes cellulosiques solubles en milieux aqueux.

- Enfin, plus récemment, les liquides ioniques ont été utilisés pour dissoudre la cellulose.⁵⁰ Ces sels présentent des propriétés particulièrement intéressantes pour la solubilisation de composés organiques et même inorganiques. Le chlorure 1-butyl-3-méthylimidazolium, par exemple, permet une dissolution rapide de la cellulose de DP faible ou moyen et permet l'obtention de solutions de concentrations supérieures à celle de la cellulose dissoute dans le système LiCl/DMAc.

Dans un premier temps c'est le système LiCl/DMAc que nous avons choisi comme solvant (**Schéma 3-2**).

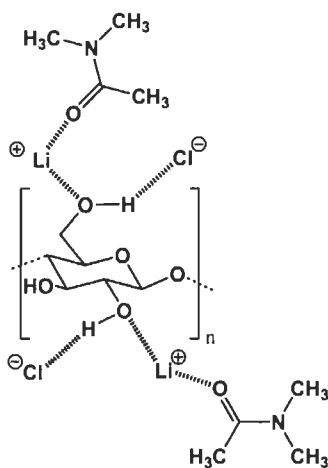


Schéma 3-2 : Complexe [Li-DMAc]⁺Cl⁻/Cellulose.

3.2 Préparation de la cellulose azidée

La cellulose azidée est obtenue à partir de la cellulose tosylée, le groupement tosyloxy étant un bon nucléofuge. Celui-ci est couramment utilisé lors de la synthèse de dérivés cellulosiques,⁵¹ notamment dans le cadre de réactions de substitutions par l'azoture de sodium.

⁵⁰ (a) Barthel S., Heinze T., *Green Chem.*, **2006**, *8*, 301-306; (b) Cao Y., Wu J., Meng T., Zhang J., He J., Li H., Zhang Y., *Carbohydr. Polym.*, **2007**, *69*, 665-672; (c) Turner M.B., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D., *Biomacromol.*, **2004**, *5*, 1379-1384; (d) Gericke M., Schaller J., Liebert T., Fardim P., Meister F., Heinze T., *Carbohydr. Polym.*, **2012**, *89*, 526-536.

⁵¹ (a) Liu C., Baumann H., *Carbohydr. Res.*, **2005**, *340*, 2229-2235; (b) McCormick C.L., Callais P.A., *Polymer*, **1987**, *28*, 2317-2323; (c) Dawsey T.R., Newman J.K., McCormick C.L., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div.*

3.2.1 Tosylation de la cellulose

Classiquement la tosylcellulose est obtenue à partir d'une solution de cellulose dissoute dans le système LiCl/DMAc, en utilisant de la triéthylamine comme base et agent activant, et ce, à basse température pour limiter les réactions secondaires de chloration (**Schéma 3-3**).

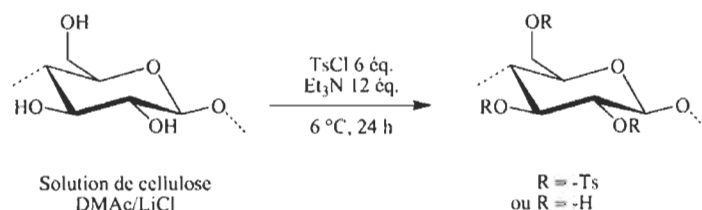


Schéma 3-3 : Tosylation de la cellulose.

La triéthylamine est tout d'abord ajoutée à la solution de cellulose à 0 °C, puis le chlorure de tosylo dissout dans le DMAc est additionné goutte à goutte. La température est maintenue à 0 °C pendant l'addition. La réaction est ensuite laissée pendant 24 h à 6 °C avant d'être précipitée, filtrée et le solide obtenu lavé. L'analyse par Spectrométrie Photoélectronique X (XPS), fournissant la composition élémentaire du matériau analysé montre que le composé, obtenu avec un rendement massique de 236%, présente une variation du rapport C/O de 1,5 à 2,38, montrant ainsi la fixation des groupements tosylo. Le degré de substitution de la cellulose est de 2,28 (**Figure 3-2**).

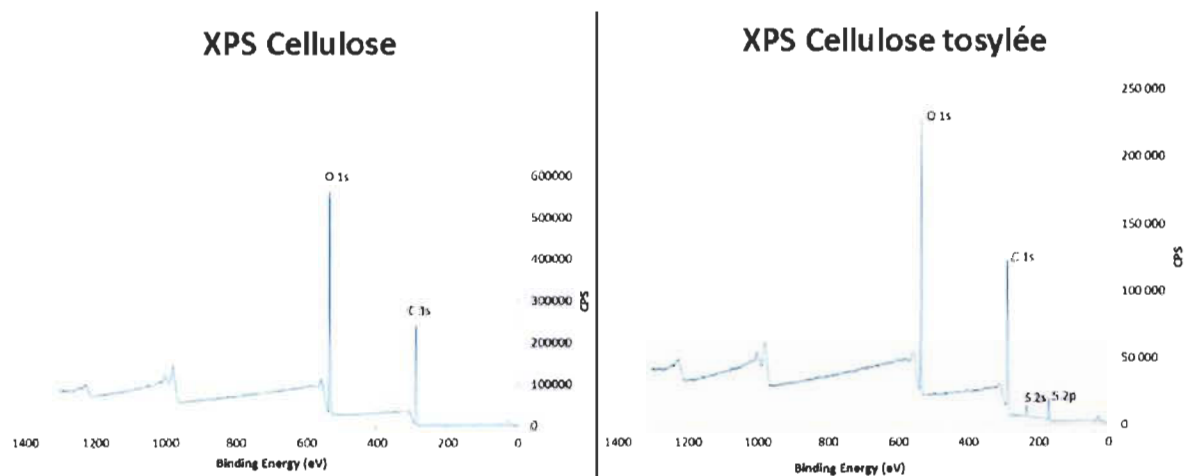


Figure 3-2 : Spectre XPS de la cellulose et de la cellulose tosylée.

Polym. Chem., **1989**, *30*, 191-192; (d) Heinze T., Rahn K., Jaspers M., Berghmans H., *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 4207-4224.

Ce DS est confirmé par l'analyse de RMN ^1H du composé, les signaux des protons aromatiques résonnent à 7,80 ppm et 7,45 ppm montrant la présence des groupements tosyloxy et confirmant le greffage. On observe également le signal à 2,4 ppm correspondant au méthyle du groupement tosyloxy (**Figure 3-3**).

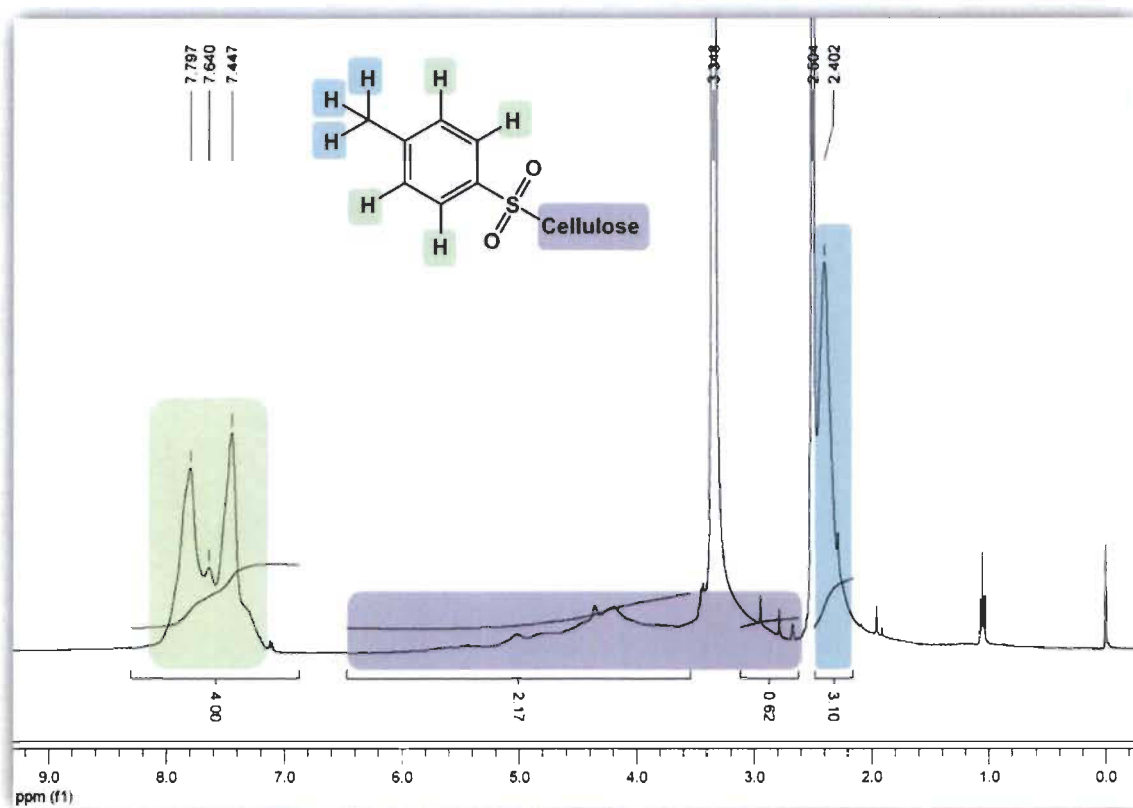


Figure 3-3 : Spectre de RMN ^1H de la cellulose tosylée.

Le spectre infrarouge présente une forte diminution de la bande à 3524 cm^{-1} correspondant aux fonctions alcool ainsi que l'importance des bandes caractéristiques du groupement SO_2 à 1362 cm^{-1} et 1170 cm^{-1} .

Dans le but de nous affranchir des solvants organiques nous avons étudié la possibilité d'utiliser l'eau comme solvant. Par ailleurs comme nous l'avons déjà décrit précédemment, la cellulose peut être solubilisée dans une solution aqueuse de soude après une étape de congélation et de décongélation. Nous avons donc étudié la réaction de tosylation de la cellulose dans un système $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$. Dans un premier temps nous

avons réalisé un essai en utilisant 6 équivalents de chlorure de tosyle. Après 24 heures de réaction, traitement, et analyses, nous avons obtenu un produit tosylé avec un DS de 0,5. Nous avons alors étudié l'influence de la quantité de chlorure de tosyle sur cette réaction, afin d'en diminuer le nombre d'équivalents (**Tableau 3-1**). On remarque que la diminution de la quantité de chlorure de tosyle entraîne une diminution du DS et du rendement massique (**Tableau 3-1, Entrées 2-4**). Dans le cas de l'utilisation de 6 équivalents de chlorure de tosyle, quantité comparable à celle utilisé dans l'**entrée 1**, on obtient un DS maximal de 0,5, pour 24 h de réaction. L'augmentation du temps de réaction à 96 h, permet d'obtenir un DS de 0,7. Les DS restent inférieurs à ceux obtenus dans le système LiCl/DMAc.

Tableau 3-1 : Influence de la quantité de TsCl et de Et₃N.

Entrée	Système	TsCl (éq./UAG)	Et ₃ N (éq./UAG)	Temps de réaction (h)	DS	Rendement massique (%)
1	LiCl/DMAc	6	12	24	2,28	236
2	NaOH/H ₂ O	2	-	24	0,30	77
3	NaOH/H ₂ O	4	-	24	0,40	138
4	NaOH/H ₂ O	6	-	24	0,50	153
5	NaOH/H ₂ O	6	-	96	0,70	137
6	NaOH/H ₂ O	2	2	24	0,40	130
7	NaOH/H ₂ O	4	4	24	0,60	135
8	NaOH/H ₂ O	6	6	24	0,96	142
9	NaOH/H ₂ O	6	6	96	0,96	140
10	NaOH/H ₂ O	12	12	24	1,72	258

Conditions opératoires : température ambiante, solutions de cellulose contenant 5% de soude en masse dans l'eau, (10,1 éq. de NaOH/UAG)

Nous avons par la suite, toujours dans le but de diminuer la quantité de chlorure de tosyle, utilisé un agent activant, la triéthylamine, comme dans le cas de la réaction en milieu organique. L'utilisation de cette dernière (**Tableau 3-1, Entrées 6-10**) augmente les degrés de substitutions. Dans le cas de la présence de 6 équivalents de chlorure de tosyle, de 6 équivalents de triéthylamine et après 24h de réaction à température

ambiante (**Tableau 3-1, Entrée 8**), le degré de substitution est de 0,96. L'augmentation du temps de réaction à 96 h (**Tableau 3-1, Entrée 8**) conduit à un DS similaire. Un temps de réaction de 24 h est donc suffisant pour atteindre le DS maximal dans ces conditions.

Pour obtenir une cellulose tosylée avec un DS supérieur à 1, il est nécessaire d'utiliser une quantité plus importante de chlorure de tosylo. Ainsi 12 équivalents de chlorure de tosylo et de triéthylamine permettent d'atteindre un DS de 1,72 (**Tableau 3-1 Entrée 10**).

Nous avons par la suite préparé des mélanges cellulose/NaOH, en faisant varier la quantité de soude. Ces mélanges ont été tosylés et les DS déterminés. Nous avons également vérifié l'intérêt de l'étape de congélation de la solution de cellulose (**Tableau 3-2**).

Tableau 3-2 : Influence de la quantité de NaOH.

Entrée	Système de solvant NaOH/H ₂ O (%)	Conditions	Aspect du milieu	DS	Rendement massique (%)
1	5,0	Sans congélation	Trouble	0,15	94
2	5,0	Avec congélation	Limpide	0,96	142
3	2,5	Avec congélation	Trouble	0,87	151
4	1,7	Avec congélation	Trouble	0,41	113
5	0	Avec congélation	Trouble	0,11	99

Conditions opératoires : 6 éq. de TsCl/UAG, 6 éq. Et₃N/UAG, 24 h, température ambiante ; % de NaOH/H₂O en masse

Tous les essais sont accomplis en utilisant 6 équivalents de chlorure de tosylo et 6 équivalents de triéthylamine. L'élimination de l'étape de congélation (**Tableau 3-2, Entrée 1**) conduit à un faible DS de 0,15. Ce qui montre l'importance de cette étape puisque dans les mêmes conditions, après congélation et décongélation, le DS est de 0,96.

La diminution de la quantité de soude (**Tableau 3-2, Entrées 3-4**) conduit à des degrés de substitutions plus faibles. On remarque qu'en absence d'hydroxyde de sodium (**Tableau 3-2, Entrée 5**) la cellulose tosylée est obtenue avec un DS de 0,11. Dans ces trois derniers cas, le mélange cellulose/NaOH/H₂O se présente sous la forme de suspension même après congélation et décongélation. Une concentration en hydroxyde de sodium de 5% est donc nécessaire pour obtenir une solution limpide et un DS maximal.

Nous nous sommes alors interrogés sur le rôle de la soude dans cette réaction. Les cations Na⁺ de la soude peuvent avoir un rôle d'intercalant entre les chaînes de cellulose après affaiblissement des liaisons hydrogène lors de la congélation. Par ailleurs la soude peut également agir en tant que base sur les hydroxyles de la cellulose augmentant ainsi leur nucléophilie. Afin d'éclaircir ce point, des essais de tosylation de la cellulose ont été réalisés en substituant l'hydroxyde de sodium par le chlorure de sodium (**Tableau 3-3**). Ce dernier devrait nous permettre de conserver l'effet intercalant des ions Na⁺ tout en éliminant le caractère basique de la solution de soude. Pour cela, nous avons procédé de la même manière que dans le cas du système NaOH/H₂O. La cellulose dans le système NaCl/H₂O est congelée à -18 °C pendant une nuit, puis décongelée et diluée. Tous les mélanges sont obtenus sous forme de dispersion. Pour des mélanges de cellulose ayant des concentrations de NaCl supérieures à 3,6%, la congélation dans nos conditions opératoires est inefficace.

Tableau 3-3 : Influence de la quantité de NaCl.

Entrée	Système de solvant NaCl/H ₂ O (%)	TsCl (éq./UAG)	Et ₃ N (éq./UAG)	DS	Rendement massique (%)
1	1,2	6	6	0,14	86
2	1,8	6	6	0,15	88
3	3,6	6	6	0,53	114
4	3,6	12	12	0,81	125

Conditions opératoires : 24 h de réaction à température ambiante
% de NaCl/H₂O en masse

Le **tableau 3-3** montre qu'une quantité de 3,6% de NaCl permet d'obtenir un DS de 0,53. Pour augmenter ce DS, une élévation des quantités de réactifs est nécessaire (**Entrée 4**).

Avec 12 équivalents de chlorure de tosylo et 12 équivalents de triéthylamine, on obtient un DS de 0,81.

Les DS obtenus en utilisant le chlorure de sodium sont inférieurs à ceux obtenus avec l'hydroxyde de sodium (**Tableau 3-4**). Néanmoins, la solution de chlorure de sodium permet la tosylation de la cellulose avec des DS variant de 0,1 à 0,8. Elle évite également la dégradation de la cellulose liée à l'emploi de la soude.

Tableau 3-4 : Comparatif des tosylation en milieu NaOH/H₂O et NaCl/H₂O.

Entrée	Système de solvant	TsCl (éq./UAG)	Et ₃ N (éq./UAG)	DS	Rendement massique (%)
1	NaOH/H ₂ O 5%	6	6	0,96	142
2	NaCl/H ₂ O 3,6%	6	6	0,53	114
3	NaOH/H ₂ O 5%	12	12	1,72	258
4	NaCl/H ₂ O 3,6%	12	12	0,81	125

Conditions opératoires : 24 h de réaction à température ambiante ;
% de NaCl/H₂O en masse

La préparation de la tosylcellulose, a été réalisée en milieu aqueux avec des DS comparable à ceux de la littérature (**Tableau 3-5**).

Tableau 3-5 : Comparaison des méthodes de tosylation.

Entrée	1	2	3	4	5	6	7
Solvant	Heinze et coll. ^{54a} LiCl/ DMAC	Heinze et coll. ^{54b} BMIMCl	Heinze et coll. ^{54b} BMIMCl	Ce travail NaOH/ H₂O	Ce travail NaOH/ H₂O	Ce travail NaCl/ H₂O	Ce travail NaCl/ H₂O
Co-solvant	-	pyridine	DMI	-	-	-	-
Conditions	24 h (5 °C)	16 h (80 °C) + 8 h (25 °C)	16 h (80 °C) + 8 h (25 °C)	24 h (TA)	24 h (TA)	24 h (TA)	24 h (TA)
TsCl (éq./UAG)	6	4	3	6	12	6	12
Base (éq./UAG)	Et ₃ N 12	Pyridine 20	BIM 6	Et ₃ N 6	Et ₃ N 12	Et ₃ N 6	Et ₃ N 12
DS	2,02	1,03	1,14	0,96	1,70	0,50	0,75

BMIMCl: 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride, DMI: 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, BIM: 1-butylimidazole
Afin d'évaluer des changements structuraux au sein de la cellulose avant et après modifications chimiques dans les deux systèmes NaOH/H₂O et NaCl/H₂O, des mesures par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées (**Figure 3-4**).⁵²

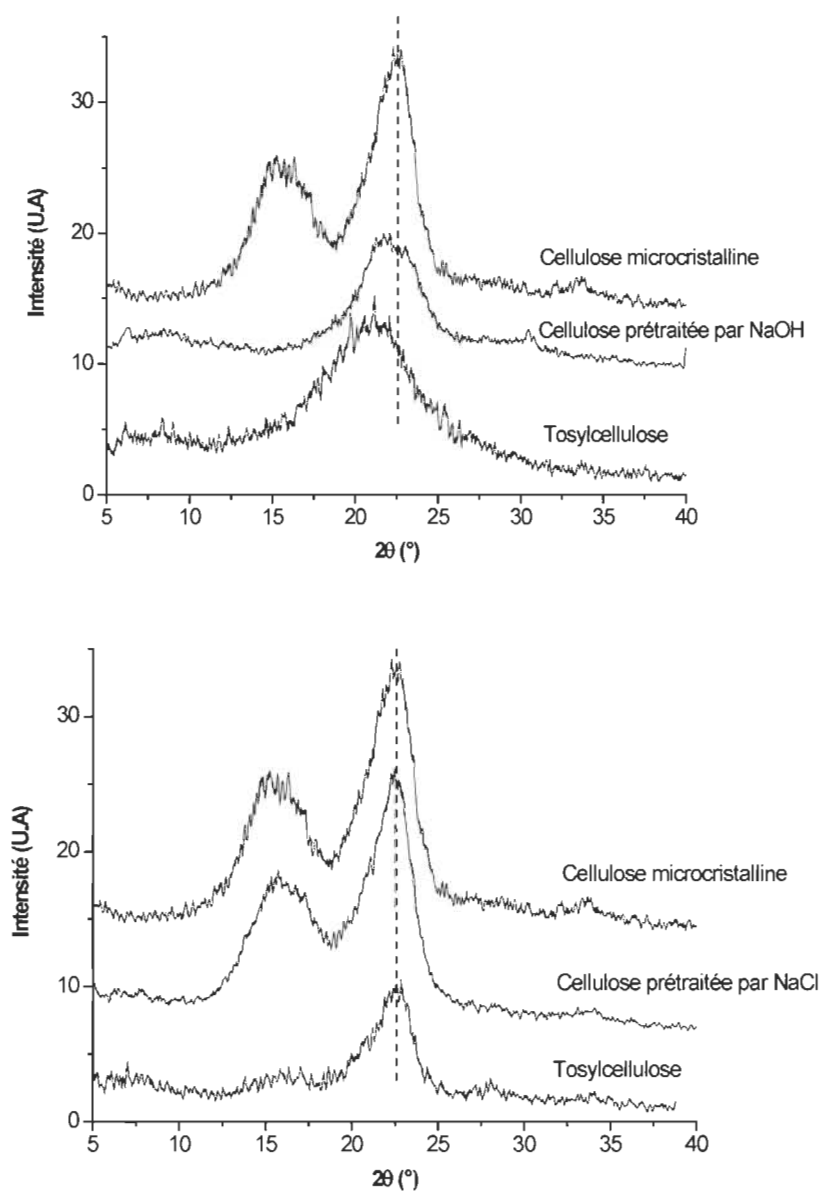


Figure 3-4 : Relevés de l'intensité diffusée, en unités arbitraires, en fonction de l'angle 2θ de diffraction, pour trois échantillons de cellulose microcristalline native et modifiée.

⁵² (a) Medhioub H., Zerrouki C., Fourati N., Smaoui H., Guermazi H., Bonnet J. J., *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, article n°043509; (b) Zerrouki C., Chassevent M., Fourati N., Tollens E., Bonnet J. J., *J. Phys. IV*, **2004**, *118*, 149-155.

Sur la **figure 3-4**, le diffractogramme relatif à la cellulose microcristalline non modifiée révèle des pics de diffraction dans les directions $2\theta = 22,6^\circ / 16,4^\circ / 14,8^\circ$, caractéristiques de la cellulose de type I. Le degré (ou indice) de cristallinité IC de celle-ci, estimé à partir des méthodes de l'aire sous le pic principal de diffraction⁵³ (le plan réticulaire (002) dans notre cas) ou de son intensité, comparées à celles des zones amorphes:

$$IC = \frac{X_{002} - X_{amorphe}}{X_{002}} \times 100 \quad \text{Estimation du degré de cristallinité.}$$

X représente soit l'intensité soit l'aire sous le pic, selon la méthode retenue.

Dans les deux cas, un degré de cristallinité comparable est obtenu : $(71 \pm 1)\%$.

Quant à la taille L_{hkl} des cristallites, elle a été estimée à $(2,8 \pm 0,1)$ nm (perpendiculairement au plan réticulaire (002)) en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

$$L_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{\Delta\theta \times \cos(\theta)} \quad \text{Formule de Debye-Scherrer}$$

L_{hkl} représente la taille des cristallites dans une direction perpendiculaire au plan réticulaire d'indices de Miller (hkl) ; λ est la longueur d'onde des rayons X ; $\Delta\theta$ est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré et θ sa position angulaire ; K est un coefficient proche de 1.

Concernant la cellulose prétraitée par de l'hydroxyde de sodium, le diffractogramme présente un déplacement du pic principal ($22,6^\circ$) vers les faibles angles ainsi que la disparition du pic large situé dans la zone ($14,8^\circ$ - $16,4^\circ$). Ce résultat suggère que le clivage des cristallites s'est fait préférentiellement selon les plans (110) et (1-10), conduisant à la transformation de la cellulose I en cellulose II avec un ratio proche de 50/50. Si cette modification n'a eu aucune incidence sur le degré de cristallinité, elle a toutefois conduit à une diminution de la taille des cristallites à $(1,9 \pm 0,1)$ nm. Après 24 h de réaction en présence de chlorure de tosyle et de triéthylamine, le seul changement notable concerne, la dimension des cristallites de cellulose tosylée, trouvée d'environ $(1,3 \pm 0,1)$ nm, soit une diminution de 54% en comparaison à la cellulose native.

⁵³ (a) Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V., *Cellulose Chem. Technol.*, **2011**, 45, 13–21; (b) Chauhan Y., Sapkal R. S., Sapkal V. S., Zamre G. S., *Int. J. Chem. Sci.*, **2009**, 7, 681–688; (c) Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A. B., Stahl K., *Cellulose*, **2005**, 12, 563–576.

Pour la cellulose prétraitée par le chlorure de sodium et la réaction de tosylation qui s'en est suivie, aucune modification de la cellulose n'a eu lieu, contrairement au traitement par l'hydroxyde de sodium. Le type de cellulose (I), le degré de cristallinité comme la taille des cristallites sont identiques à ceux de la cellulose native (**Figure 3-4**). Cependant, la tosylation a affecté le rapport de l'intensité des pics secondaires (110) et (1-10) à celle du pic principal (002) : ce ratio trouvé égal à 0,73 pour la cellulose non traitée et après traitement au chlorure de sodium, diminue jusqu'à 0,30 après tosylation. Là également, on remarque que les effets du traitement, quand effets il y a, se font principalement autour des directions (110) et (1-10).

Ces résultats montrent que lors de l'utilisation de l'hydroxyde de sodium, les réactions chimiques ont principalement lieu dans les cristaux de cellulose ; en accord avec les travaux de Heinze et coll.⁵⁴ qui ont montré que dans les liquides ioniques, la dissolution de la cellulose permet l'introduction des groupements tosyloxy au sein des polysaccharides.

En conclusion lors de cette étude sur la tosylation de la cellulose, nous avons mis au point une méthode facile à mettre en œuvre, qui évite l'usage de solvants organiques, et qui est en accord avec les principes d'une chimie plus responsable.

3.2.2 Azidation de la cellulose tosylée

L'azidation de la cellulose tosylée a été réalisée dans le DMF en utilisant l'activation par irradiation microondes selon un mode opératoire mis au point au laboratoire (**Schéma 3-4**).⁵⁵

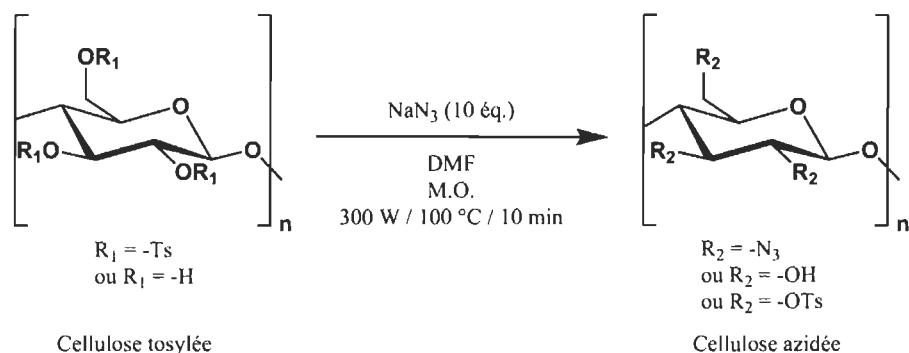


Schéma 3-4 : Azidation de la cellulose tosylée.

⁵⁴ (a) Heinze T.,Rahn K., Jaspers M., Berghmans H., *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**,197, 4207-4224; (b) Gericke M., Schaller J., Liebert T., Fardim P., Meister F., Heinze T.,*Carbohydr. Polym.*, **2012**, 89, 526-536.

⁵⁵ Lucas R., Zerrouki R., Granet R., Krausz P., Champavier, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 5467-5471.

La tosylcellulose (DS 1,8) est dissoute dans le DMF avant d'être mise en présence d'un excès d'azote de sodium (10 éq. par groupement tosylo). Après activation par irradiations microondes (10 minutes, 300 W et 100 °C), précipitation dans l'eau, filtration, lavage à l'eau, à l'éthanol et séchage, la poudre obtenue avec un rendement massique de 80% est analysée. Le spectre infrarouge du produit confirme la fixation des groupements azido par la présence d'une bande intense à 2105 cm⁻¹ (**Figure 3-5**).

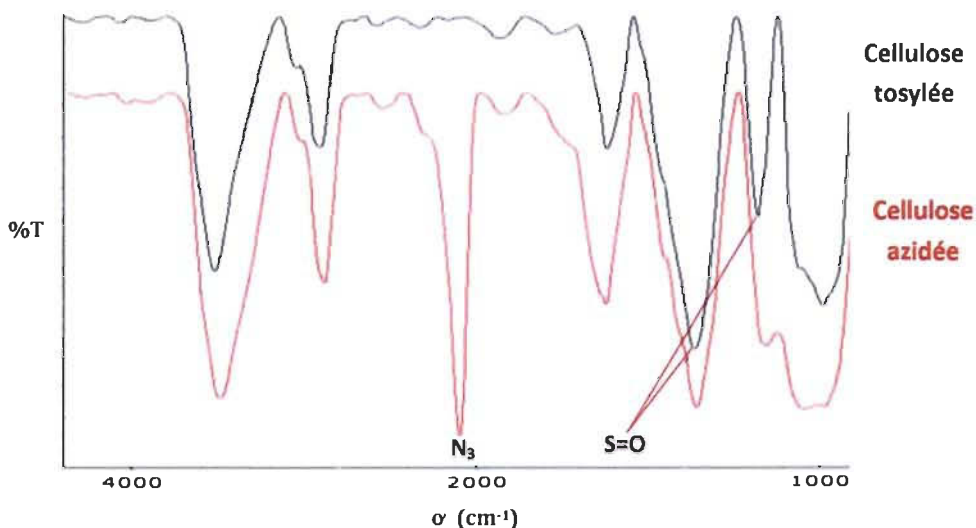


Figure 3-5 : Spectre infrarouge de la cellulose azidée et de son précurseur tosylé.

L'analyse par XPS permet de déterminer un DS_{N₃} de 0,4. Par ailleurs elle montre également la présence d'atomes de soufre. Le degré de substitution des groupements tosylo restants est de 1,4. Le taux de conversion des groupements tosylo reste faible. La variation des conditions opératoires ou des quantités de réactifs n'a pas permis d'amélioration.

3.3 Préparation de l'amidon propargylé

L'étude de la littérature montre que Mischnick et coll.⁵⁶ ont réalisé la propargylation de l'amidon dans le DMSO, en présence de soude. Nous nous sommes inspirés de ces travaux pour fixer le groupement propargyle. Toujours dans un souci de s'affranchir des solvants organiques, nous avons réalisé la réaction dans l'eau (**Schéma 3-5**)

⁵⁶ Tankam P.F., Müller R., Mischnick P., Hopf H., *Carbohydr. Res.*, **2007**, 342, 2049-2060.

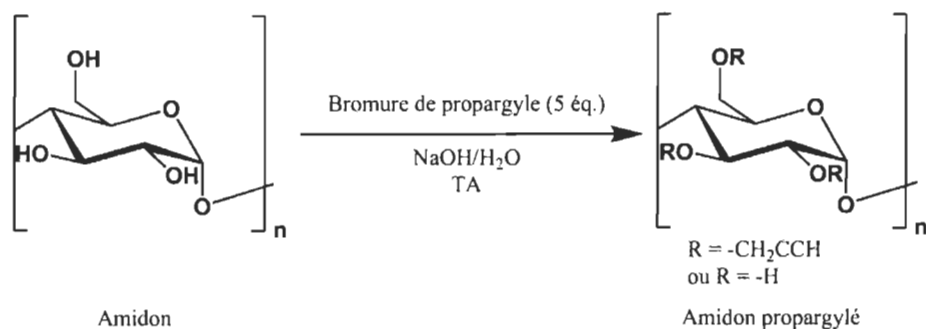


Schéma 3-5 : Propargylation de l'amidon.

L'amidon étant soluble dans l'eau à certaines températures, nous avons réalisé les premiers essais en chauffant le milieu réactionnel à 55 °C. A cette température nous avons remarqué un début de gélification qui rend l'agitation difficile. De plus une coloration du mélange réactionnel montre un début de dégradation de l'amidon. Les essais suivants ont alors été réalisés à température ambiante.

En s'inspirant des meilleures conditions trouvées dans la littérature⁵⁶, et en les transférant dans l'eau, nous avons obtenu après 72 h de réaction un amidon propargylé avec un DS de 2,2 et un rendement massique de 116% (**Tableau 3-6, Entrée 1**). Pour cela, l'amidon est dispersé dans l'eau sous agitation magnétique. La soude est ensuite ajoutée progressivement, et dissoute dans le milieu réactionnel. Une fois la soude complètement dissoute le bromure de propargyle est ajouté. A la fin de la réaction la solution est dialysée, puis placée au lyophilisateur. Le produit obtenu est analysé par IR et XPS.

La diminution du temps de réaction conduit à une diminution du DS et du rendement. La diminution des quantités de bromure de propargyle a également entraîné une diminution du DS (**Tableau 3-6, Entrées 2-3**).

Tableau 3-6 : Propargylation de l'amidon.

Entrée	Solvant	NaOH (éq./UAG)	Bromure de propargyle (éq./UAG)	Temps de réaction (h)	DS	Rendement massique (%)
1	H ₂ O	4,5	5	72	2,20	116%
2	H ₂ O	4,5	5	48	1,60	98%
3	H ₂ O	4,5	5	24	0,52	91%

Conditions opératoire : TA,

Les spectres IR des composés obtenus présentent une bande à 2118 cm^{-1} confirmant le greffage des groupements propargyles (**Figure 3-6**).

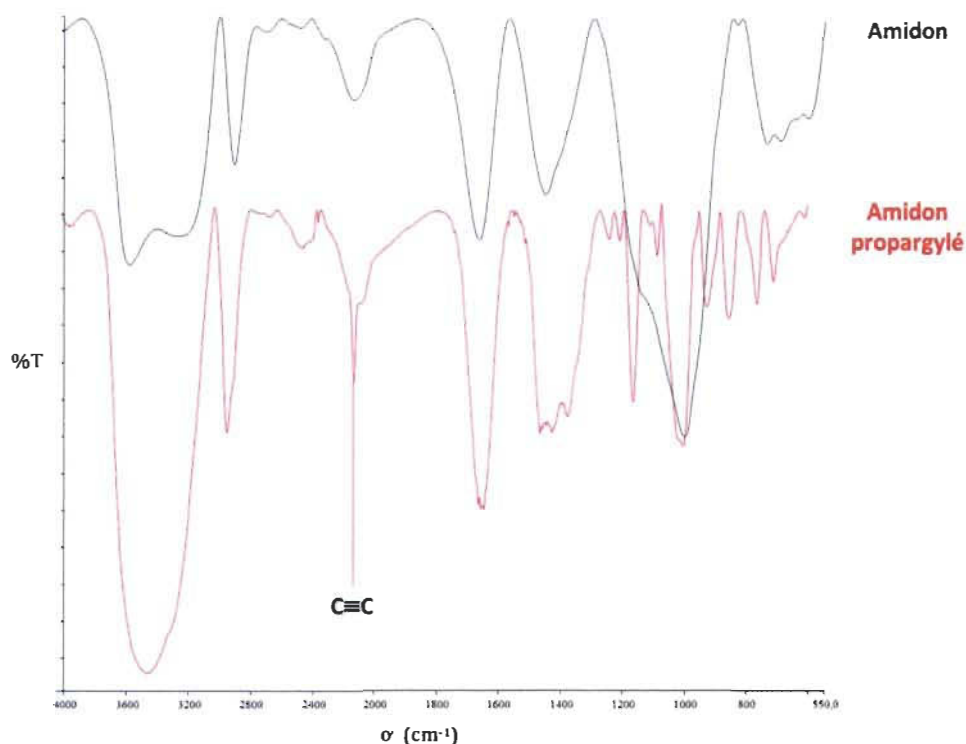


Figure 3-6 : Spectre infrarouge de l'amidon propargylé.

Comme nous l'avons précisé, l'amidon propargylé est récupéré après dialyse suivie de lyophilisation. Cette méthode, décrite dans la littérature, ne permet pas de travailler aisément sur de grandes quantités d'amidon. Pour cela nous avons mis au point une méthode plus simple permettant la récupération de l'amidon propargylé. Une simple précipitation dans un mélange EtOH/H₂O (75/25 ; V/V), suivie d'un passage au dessiccateur, permet de récupérer le produit avec des rendements similaires ou légèrement inférieurs à ceux obtenus après dialyse et lyophilisation. La précipitation aboutit ainsi à un gain de temps considérable.

3.4 Couplage de l'amidon propargylé à la cellulose microcristalline azidée

L'amidon propargylé et la cellulose azidée ont été couplés en utilisant la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre (**Schéma 3-6**).⁵⁷

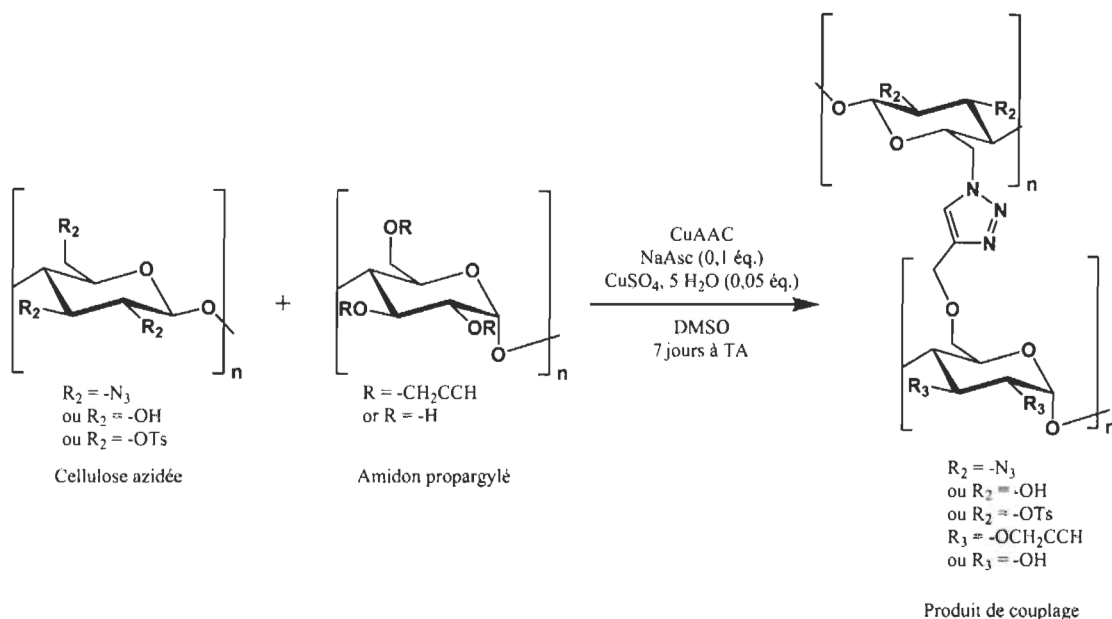


Schéma 3-6 : Réaction de couplage.

Les précurseurs azidé (DS 0,4) et propargylé (DS 2,2) ont été dispersés dans le DMSO. Le sulfate de cuivre et l'ascorbate de sodium préalablement dissous dans l'eau sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel. La couleur du milieu réactionnel passe du jaune au vert. Après une semaine sous agitation magnétique à température ambiante, le mélange réactionnel est précipité dans l'eau, filtré, lavé et séché. Une poudre blanche est obtenue avec un rendement massique de 83%. Les clichés du composé, obtenus à l'aide du microscope électronique à balayage, ont permis d'analyser sa morphologie (**Figure 3-7**).

⁵⁷ Elchinger P.- H., Montplaisir D., Zerrouki R., *Carbohydr. Polym.*, **2012**, *87*, 1886-18901297

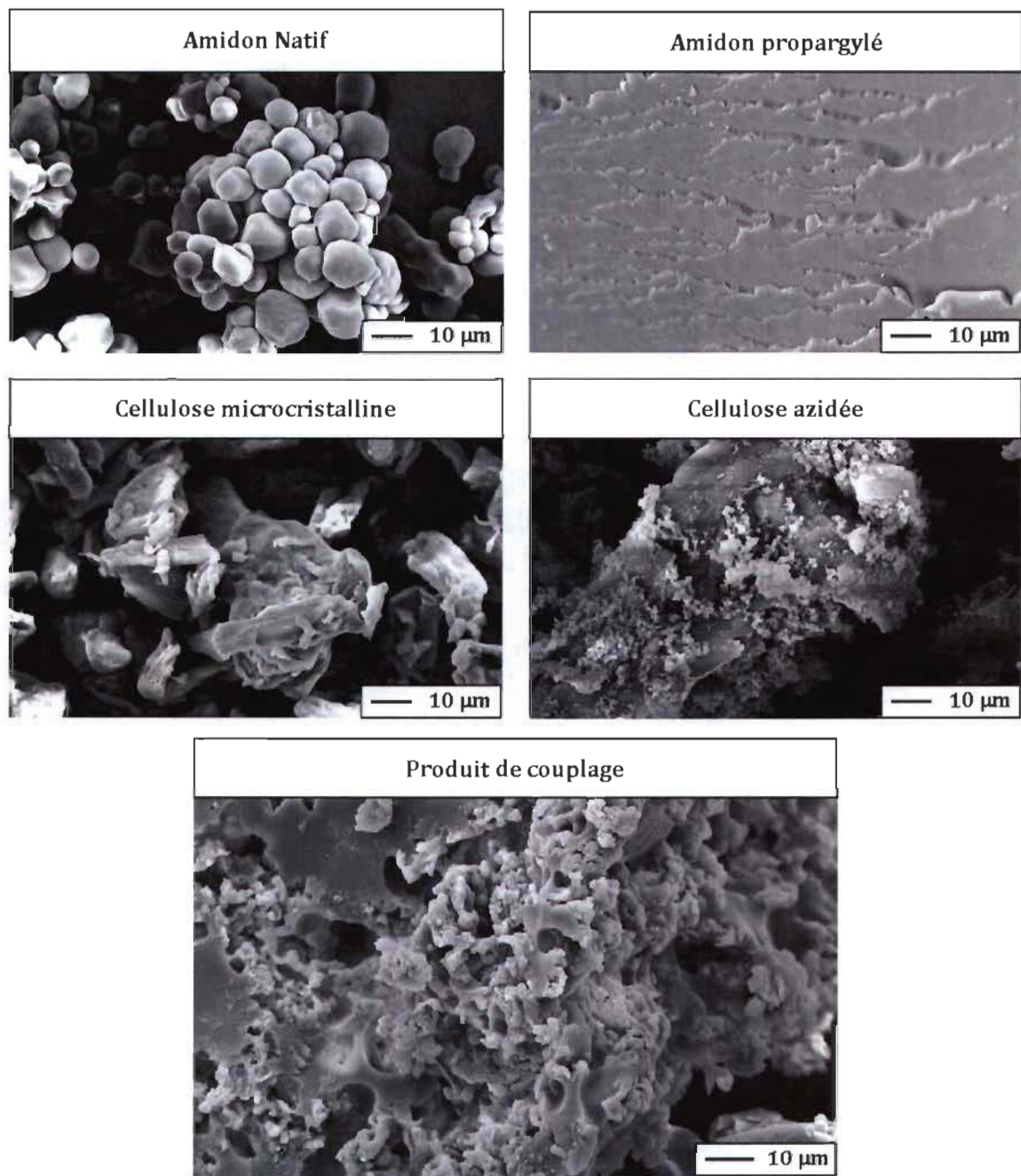


Figure 3-7 : Clichés MEB de la réticulation et de ses précurseurs.

En comparant les clichés des produits avant et après la réaction de couplage, un changement morphologique apparaît clairement. Le produit résultant de la cycloaddition possède un aspect très différent des deux substrats de départ et montre une continuité au sein de ce nouveau matériau. Les observations suggèrent qu'un réseau

a bien été créé entre les chaînes de cellulose et les chaînes d'amidon alliant l'aspect continu de l'amidon propargylé à l'aspect ramifié de la cellulose azidée.

L'étude de la réaction de couplage en utilisant la cellulose microcristalline en tant que substrat modèle a conduit à des résultats très encourageants. Elle nous a également permis de développer et de mettre au point les réactions de tosylation de la cellulose et de propargylation de l'amidon en milieu aqueux. Les taux de modification sont supérieurs sinon similaires à ceux obtenus dans des solvants organiques, tel que décrit dans la littérature.

Nous avons poursuivi ce travail par le transfert des réactions de tosylation et d'azidation sur les fibres de la pâte à papier, avant couplage avec l'amidon propargylé.

4 De la cellulose microcristalline à la pâte à papier

Le transfert des réactions de tosylation et d'azidation a été réalisé sur des fibres d'une pâte issue du procédé Kraft. Ces fibres sont composées à plus de 95 % de chaînes de cellulose de degrés de polymérisation élevés (> 5000). L'objectif étant de réaliser la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre l'amidon propargylé et les fibres azidées (**Figure 4-1**).

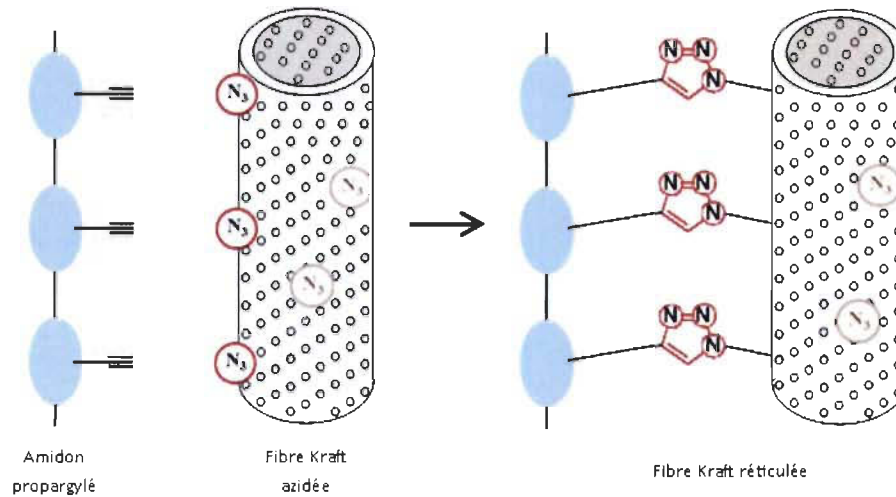


Figure 4-1 : Réticulation de l'amidon propargylé et des fibres de pâte Kraft azidées.

Pour préparer les fibres modifiées nous avons travaillé, de la même manière que pour la cellulose microcristalline, dans une solution aqueuse de soude. Dans ce cas, on remarque qu'après décongélation de la solution, les fibres ne sont pas solubilisées, en effet leur degré de polymérisation est trop important pour permettre une dissolution totale. Les images de microscopie électronique à balayage des fibres, avant et après traitement basique, montrent un aspect plus rugueux des fibres après traitement à la soude (**Figure 4-2**).

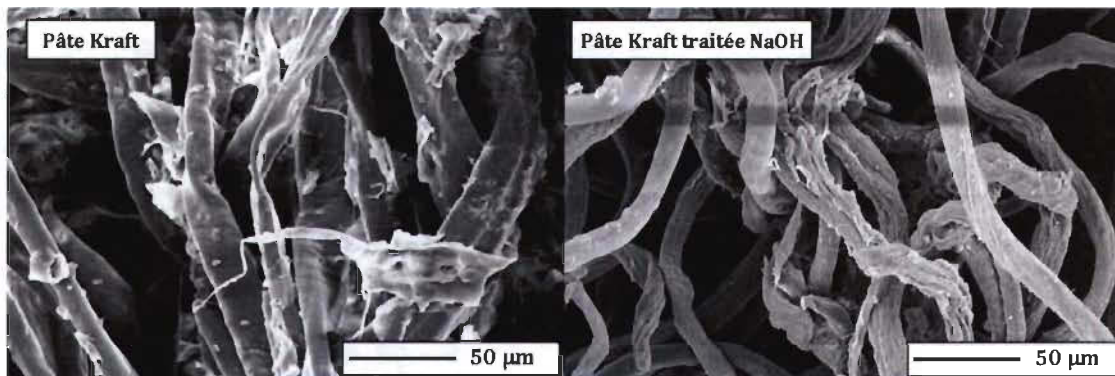


Figure 4-2 : Comparaison des fibres de pâte Kraft avant et après traitement à la soude.

L'utilisation d'une solution alcaline entraîne un gonflement intra-cristallin des fibres rendant les sites hydroxyles internes aux fibres accessibles pour les modifications chimiques.

4.1 Préparation des fibres tosylées

La tosylation des fibres de pâte Kraft a été réalisée selon le mode opératoire mis au point avec la cellulose microcristalline. A la dispersion de pâte Kraft dispersée dans un milieu NaOH/H₂O, 6 équivalents de chlorure de tosyloxy et 6 équivalents de triéthylamine par UAG sont ajoutés, sous agitation mécanique. Les meilleurs résultats ont été obtenus après 4 jours de réactions à température ambiante. La pâte est ensuite lavée à l'eau puis à l'éthanol, et séchée. L'analyse par XPS du produit obtenu révèle la présence de carbone, d'oxygène et de soufre à 284 eV (C1s), 532 eV (O1s) et 169 eV (S2p), respectivement. Le degré de substitution déterminé par XPS est de 0,6. L'utilisation du système NaCl/H₂O conduit à des fibres de pâte kraft tosylée avec des DS plus faibles de l'ordre de 0,35.

La structure des fibres modifiées a été analysée par microscopie électronique à balayage. Les clichés révèlent un changement de la morphologie des fibres quel que soit le traitement. Elles conservent un aspect fibrillaire mais irrégulier et rugueux (**Figure 4-3**).

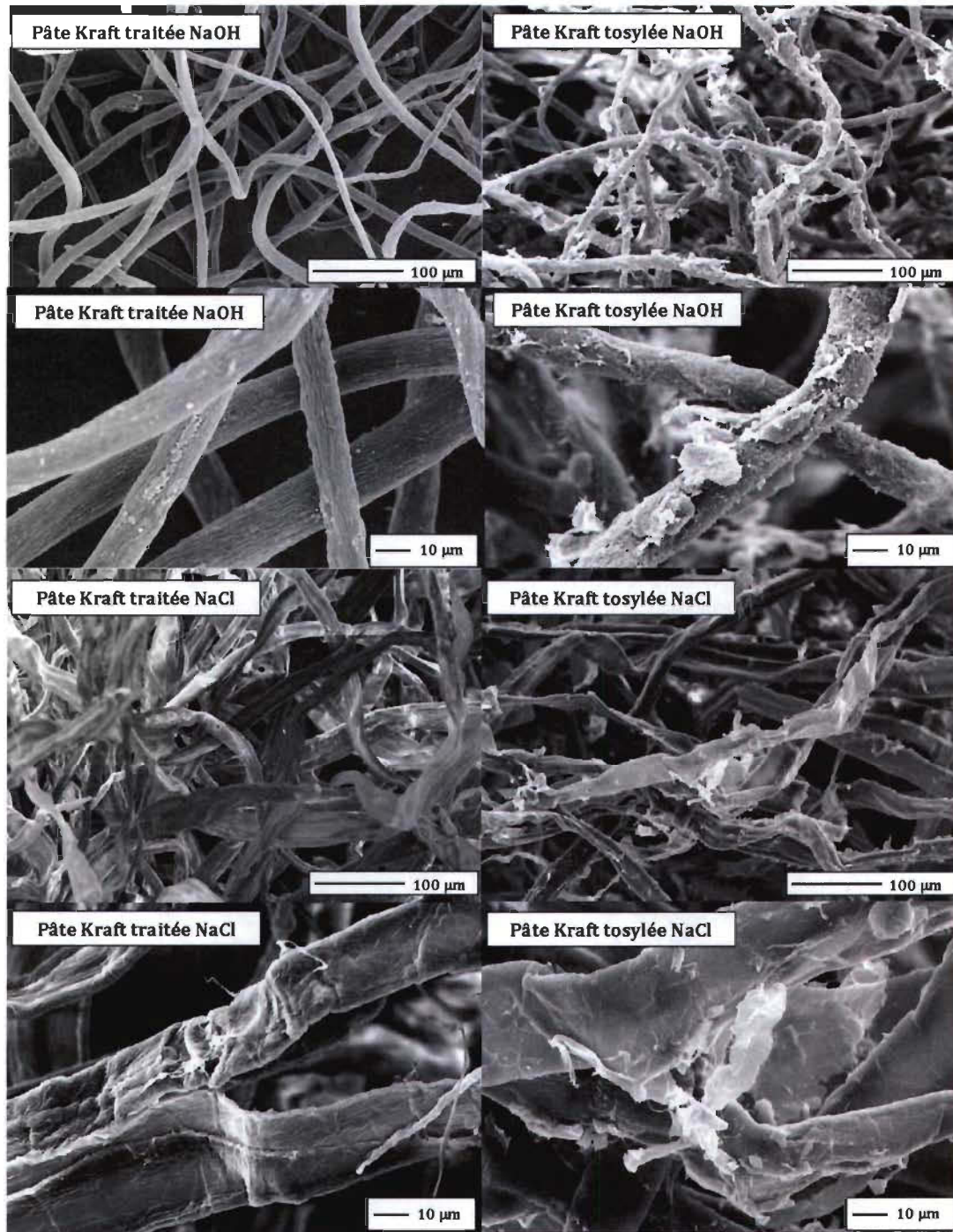


Figure 4-3 : Clichés MEB des fibres Kraft tosylées en milieu NaOH (DS=0,6) et en milieu NaCl (DS=0,35).

Des mesures par diffraction X (DRX) ont été réalisées afin de vérifier les caractéristiques structurales des pâtes Kraft avant et après modifications chimiques.

Nous avons tout d'abord comparé un échantillon de pâte Kraft à la cellulose microcristalline. Les diffractogrammes, assez similaires, présentent des pics de diffraction (**Figure 4-4**) situés à $2\theta = 34,6^\circ / 22,6^\circ / 16,3^\circ / 14,8^\circ$, dont les deux derniers sont caractéristiques de la cellulose I.⁵⁸ La différence majeure entre les deux échantillons concerne le degré de cristallinité qui vaut $(71 \pm 1) \%$ pour la cellulose microcristalline et $(55 \pm 2) \%$ pour la pâte kraft.

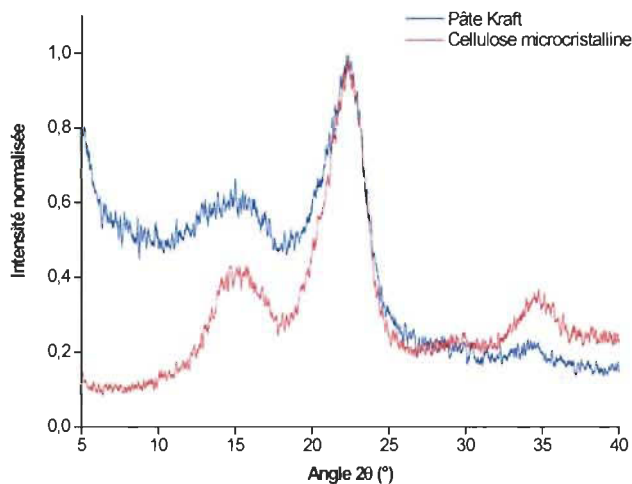


Figure 4-4 : Relevés de l'intensité diffusée, normalisée à celle du pic principal, en fonction de l'angle 2θ de diffraction, pour deux échantillons de pâte kraft et de cellulose microcristalline.

Pour comparer la pâte kraft non modifiée aux pâtes tosylées, préalablement traitées par des solutions de NaCl/H₂O pour l'une et par NaOH/H₂O pour l'autre, nous avons porté leurs diffractogrammes respectifs sur la **figure 4-5**.

⁵⁸ (a) Ciolacu D., Ciolacu D., Popa V., *Cellulose Chem. Technol.*, **2011**, 45, 13-21. (b) Chauhan Y., Sapkal R.S., Sapkal V.S., Zamre G.S., *Int. J. Chem. Sci.*, **2009**, 7, 681-688. (c) Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A.B., Stahl K., *Cellulose*, **2005**, 12, 563-576.

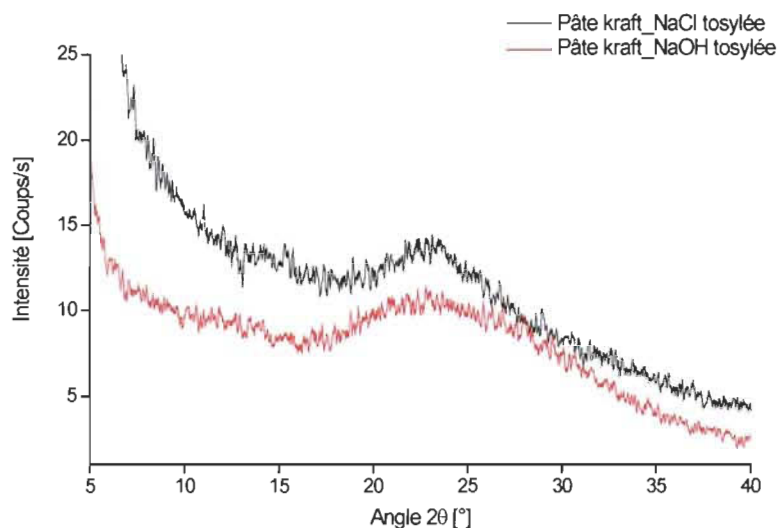


Figure 4-5 : Relevés de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffraction 2θ , pour la pâte kraft tosylées.

Les deux relevés de l'intensité diffusée montrent une allure très différente de celle présentée par la pâte Kraft non traité. Pour les deux systèmes, les pâtes tosylées montrent un caractère plutôt amorphe.

4.2 Préparation des fibres azidées

L'azidation des fibres de pâte Kraft tosylées ($DS = 0,6$) est réalisée dans le DMF en présence d'un large excès d'azoture de sodium (7 équivalents/groupement tosyle). Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol afin d'éliminer l'excès d'azoture de sodium. Le produit est obtenu avec un rendement massique de 92%. Le spectre IR des fibres obtenues présente une bande à 2112 cm^{-1} confirmant la fixation des groupements azoture (**Figure 4-6**).

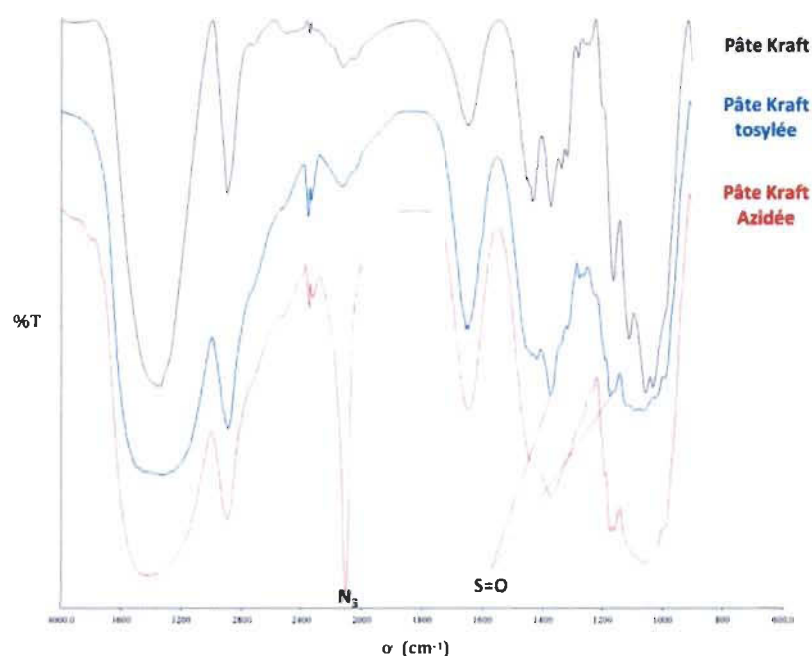


Figure 4-6 : Spectre infrarouge des pâtes Kraft tosylées et azidées.

Le spectre XPS confirme la présence des groupements azotures avec la présence d'atomes d'azote à 399 eV (N1s) et a permis de déterminer un DS_{N_3} de 0,15 (**Tableau 4-1**). La présence de soufre sur le spectre montre bien qu'une partie des groupements tosyles n'a pas réagi. De plus le DS_{T_S} de 0,25 montre qu'une partie des groupements tosyles a été substituée par des hydroxyles.

Tableau 4-1 : Analyses XPS des fibres Kraft modifiées.

Echantillon	C [%]	O [%]	S [%]	N [%]	DS
Pâte Kraft	59.13	39.12	-	-	-
Pâte Kraft tosylée	62.16	33.37	3.47	-	0.60
Pâte Kraft azidée	61.94	33.04	1.74	3.18	DS_{N_3} : 0.15 DS_{T_S} : 0.25

Nous avons examiné la morphologie des fibres résultant de la réaction d'azidation, à partir des clichés réalisés par MEB, afin d'évaluer l'effet de celle-ci sur les fibres (**Figure 4-7**). Ces dernières ont subi une modification morphologique mais gardent un aspect fibrillaire irrégulier et rugueux. On observe également parfois la formation de film entre les fibres. La réaction d'azidation étant réalisée à une

température élevée de 75 °C, il est possible que les lignines se ramollissent et entraînent après refroidissement la formation de ces films.

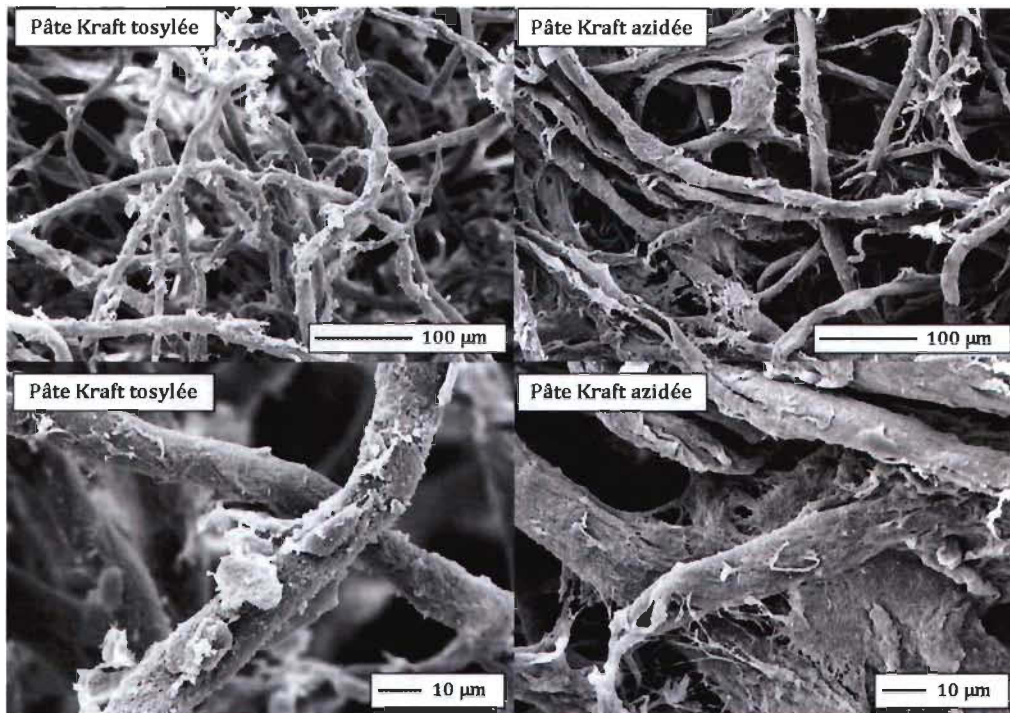


Figure 4-7 : Clichés MEB des fibres Kraft azidées.

4.3 Couplage des fibres azidées et de l'amidon propargylé

Le couplage des fibres azidées (DS_{N_3} 0,15) et de l'amidon propargylé (DS 0,52) est réalisé par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre. Les deux polysaccharides sont dispersés dans un milieu aqueux sous agitation mécanique en présence d'ascorbate de sodium et de sulfate de cuivre. Après une semaine de réaction à température ambiante le mélange réactionnel est filtré, lavé et séché. Le produit de réticulation est obtenu avec un rendement massique de 59%. Ce rendement faible s'explique par la perte d'amidon propargylé non réticulé lors de la filtration. Celle-ci étant réalisée sur un Büchner sans filtre, seules les fibres de pâte à papier réticulées ou non, sont retenues.

L'analyse des clichés MEB a permis d'étudier la structure du produit de réticulation (Figure 4-8).

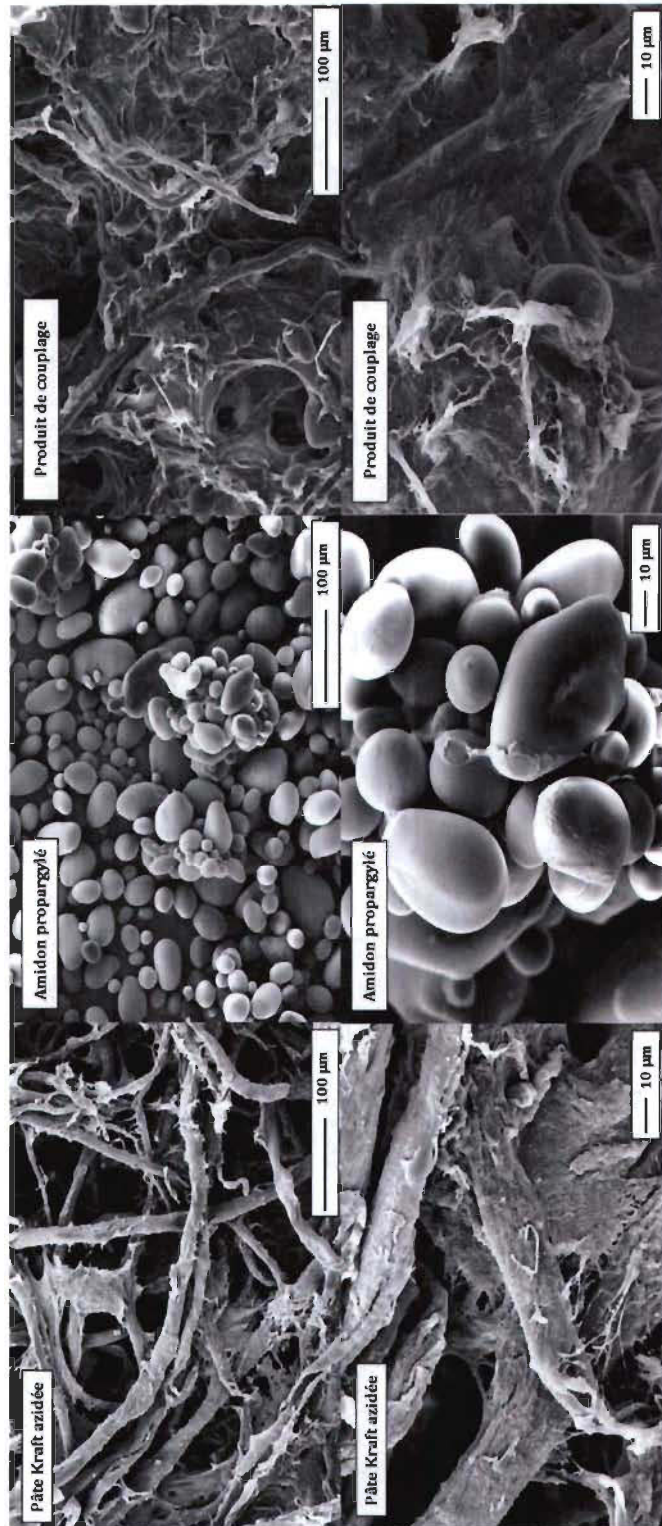


Figure 4-8 : Clichés MEB des fibres Kraft réticulées.

Les clichés obtenus mettent en évidence l'intégration des grains d'amidon au réseau de fibres lignocellulosiques. L'étude des propriétés physiques des fibres modifiées nous permettra de confirmer cette réticulation.

5 Evaluation des propriétés physiques des fibres et de l'amidon modifié

L'évaluation des propriétés physiques a été réalisée en suivant des méthodes d'essais normalisées de l'organisme américain Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) sur des feuilles préparées à partir de fibres modifiées ou non, en utilisant le protocole Tappi T 205 sp-02. Ce protocole de préparation permet de se rapprocher au maximum des conditions de préparation des feuilles sur des machines à papier industrielles. Les tests physiques sont réalisés sur des feuilles préparées à partir de 25% ou 50% de pâte modifiée, et sur des feuilles intégrant de l'amidon modifié à 10% ou 25%, le reste étant complété avec de la pâte Kraft non modifiée. Les références utilisées sont la pâte Kraft, l'amidon et la pâte Kraft traitée par NaOH ou NaCl, congelée, décongelée et enfin filtrée, lavée et séchée (pâte traitée).

Pour les feuilles intégrant de l'amidon, le pourcentage n'a pas dépassé 25% pour rester cohérent au niveau des tests papetiers.

5.1 Évaluation des propriétés des feuilles intégrant des pâtes Kraft tosylées et azidées

Cette série d'analyses débute par l'évaluation d'une caractéristique structurale des échantillons : le grammage des feuilles. Ces données sont déterminées à partir de la masse des feuilles séchées à l'étuve à 100 °C pendant 24 heures et de leurs surfaces. Ces informations vont caractériser la structure de la feuille de papier et permettent de valider la bonne formation de ces dernières. La **figure 5-1** regroupe les résultats de ces informations pour chacun des échantillons.

Le grammage de chaque échantillon reste compris entre 54 et 62 g/cm², celui de la pâte kraft non modifiée étant de 60 g/cm².

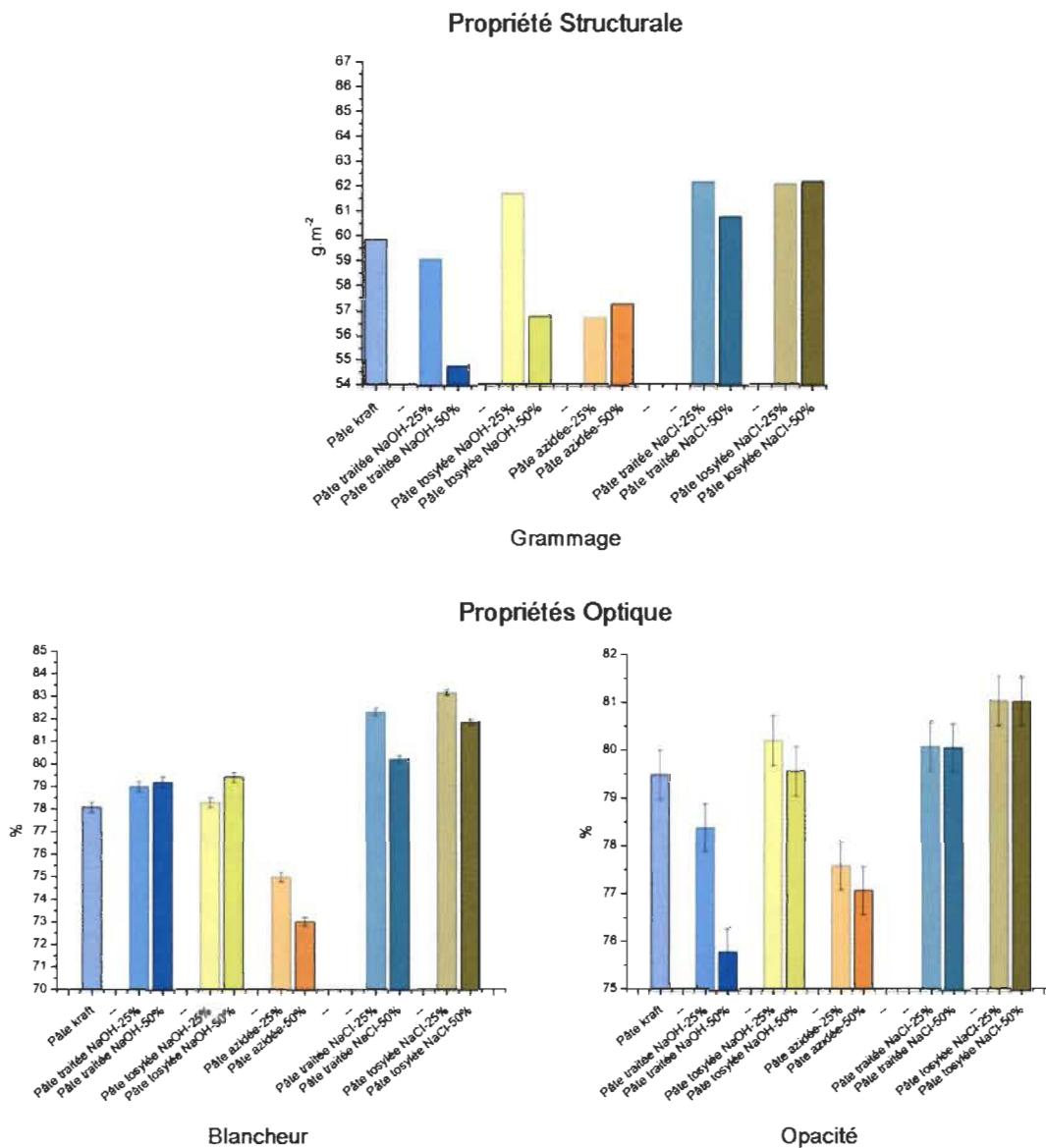


Figure 5-1 : Propriétés structurale et optiques des feuilles intégrant des pâtes Kraft tosylées et azidées.

Les propriétés optiques vont indiquer le comportement de la lumière vis-à-vis des feuilles. Elles regroupent la mesure de la blancheur et de l'opacité. Toutes ces données sont obtenues selon la technique TAPPI T 452 om-98 avec un Technibrite de la marque Technidyne. Les données recueillies sont également regroupées dans la **figure 5-1**.

Le traitement des fibres en milieu basique augmente légèrement leur blancheur d'environ 1%. Cette augmentation est en revanche d'environ 3% pour les pâtes traitées en milieu NaCl. Les séjours prolongés des fibres lignocellulosiques dans le milieu

réactionnel lors des modifications chimiques entraînent une diminution de la blancheur des feuilles dans le cas des modifications des pâtes traitées en milieu basique. Étonnamment, la réaction de tosylation en milieu NaCl améliore d'un pourcent en moyenne la blancheur par rapport aux feuilles de références NaCl. La réaction affectant le plus cette caractéristique est l'azidation, qui diminue la blancheur d'environ 4%. Comme nous l'avons précisé auparavant, le séjour des fibres dans le DMF à 75 °C a entraîné leur brunissement.

En ce qui concerne l'opacité, la congélation des fibres en milieu basique entraîne une diminution de l'opacité des feuilles, et il en est de même pour la réaction d'azidation. La réaction de tosylation réalisée aussi bien dans le système NaOH/H₂O que NaCl/H₂O augmente l'opacité des feuilles.

Les mesures des propriétés de résistance des feuilles vont regrouper les mesures de l'indice de rupture, de l'allongement des feuilles avant rupture, de l'indice d'éclatement et de l'indice de déchirure. Ces mesures vont nous permettre d'évaluer la force des liaisons inter-fibres ainsi que l'effet des fibres réticulées.

L'indice de rupture et l'allongement (**Figure 5-2**) sont déterminés à l'aide d'un Instron 4201 selon la technique TAPPI T 494 om-01. Cet appareil va mesurer la force nécessaire à appliquer aux extrémités d'une bande de papier pour conduire à sa rupture.

Les résultats de mesure de l'indice de rupture montrent que le traitement en milieu basique des fibres a entraîné une diminution importante de la force nécessaire pour atteindre la rupture de la feuille. Ce traitement endommage les fibres, ce qui réduit leurs forces intrinsèques, et diminue l'indice de rupture. Les fibres tosylées dans le système NaOH/H₂O affaiblissent de manière importante les feuilles, puisqu'avec 50% de fibres tosylées, l'indice de rupture est même trop faible pour être mesuré. Avec les feuilles composées de pâte azidée on constate une amélioration de l'indice de rupture. Cette amélioration est beaucoup plus importante dans le cas des feuilles contenant 50% de pâte azidée.

Pour ce qui est des feuilles préparées à partir de fibres traitées en milieu NaCl, la force nécessaire à la rupture est comparable à celle utilisée pour la pâte Kraft quelle que soit la quantité présente dans la feuille (25 ou 50%). La présence dans les feuilles de pâte

Kraft tosylée dans le système NaCl/H₂O ou NaOH/H₂O, entraîne une diminution de la résistance des feuilles.

Les observations faites à partir des résultats de la mesure de la capacité des feuilles à s'allonger avant rupture (**Figure 5-2**) sont similaires à celles faites pour la mesure de l'indice de rupture.

Les mesures concernant les feuilles contenant la pâte azidée, à partir des fibres tosylées dans le système NaCl/H₂O, sont en cours de réalisation.

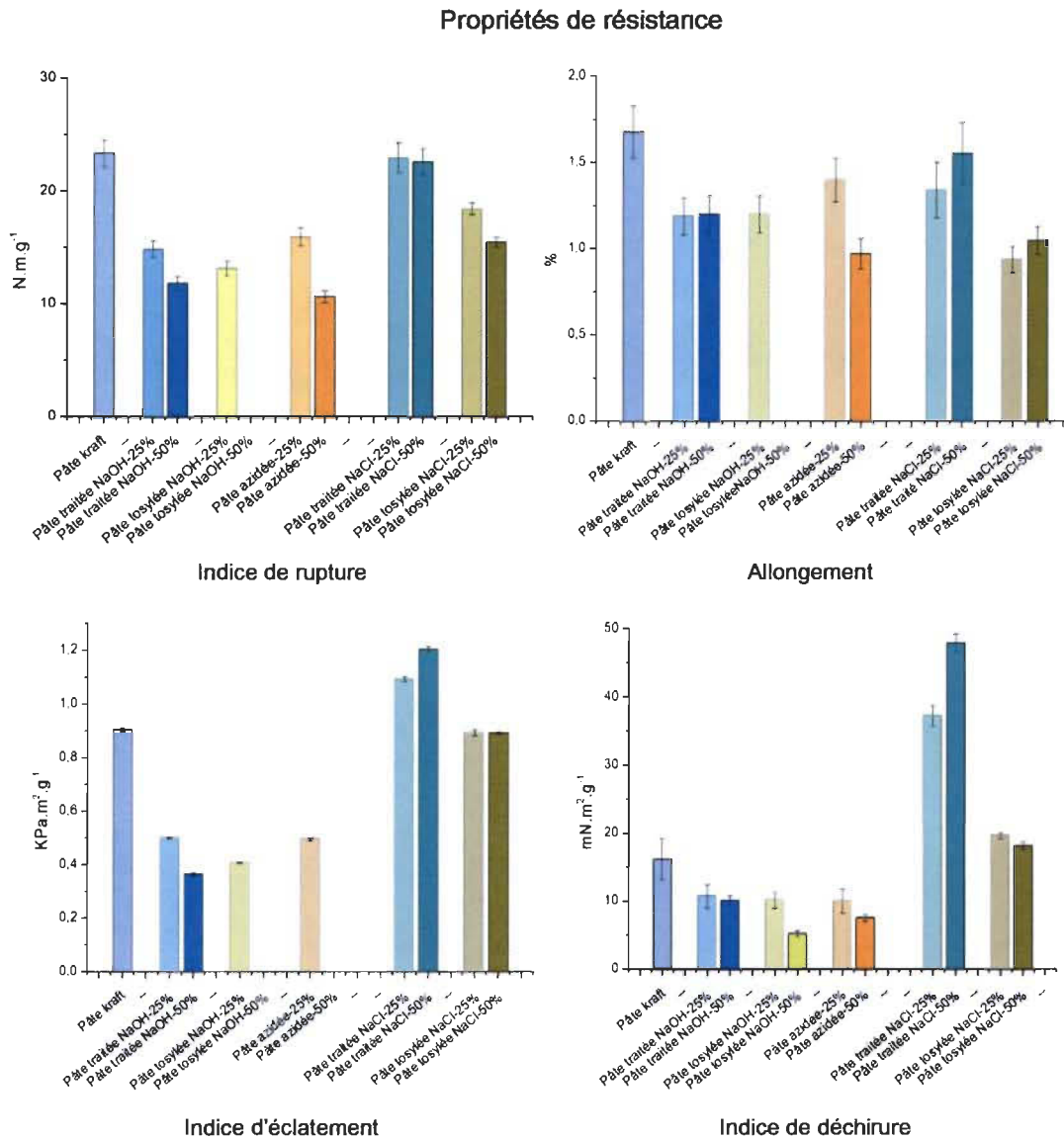


Figure 5-2 : Propriétés de résistance des feuilles intégrant des pâtes Kraft tosylées et azidées.

L'indice d'éclatement (**Figure 5-2**) représente la pression que peut supporter le papier avant de rompre, il est mesuré à l'aide d'un éclatomètre dont la bulle en caoutchouc va gonfler contre la feuille à tester y appliquant une pression croissante jusqu'à la rupture de celle-ci.

Pour les feuilles traitées en présence de soude, la résistance des feuilles à l'éclatement est inférieure à celles préparées avec la pâte Kraft, ce qui n'est pas le cas des feuilles de fibres traitées en milieu NaCl/H₂O. Ces dernières font d'ailleurs preuve d'une **résistance supérieure** à celle des feuilles de pâte Kraft de référence. L'indice d'éclatement des feuilles contenant 50% de pâte traitée est légèrement supérieur à celui des feuilles n'en contenant que 25%. Les modifications chimiques des pâtes entraînent dans ces cas une diminution de résistance des feuilles.

Enfin l'indice de déchirure (**Figure 5-2**) indique la force nécessaire pour déchirer une feuille de papier, il est représentatif de la qualité des liaisons inter-fibres. Il est calculé à l'aide de la force nécessaire pour déchirer une feuille, rapportée au grammage.

Pour cette mesure, le traitement basique des fibres a pour conséquence une diminution de la résistance du papier face à la déchirure. La tosylation et l'azidation résultant de ces pâtes ont également le même effet. Dans la continuité des résultats précédents, le traitement des fibres en milieu NaCl, entraîne une **très forte augmentation de la force des feuilles**. En effet, l'indice de déchirure est passé de **16 mN.m².g⁻¹** dans le cas de feuilles de pâte Kraft, à **37 mN.m².g⁻¹** dans le cas de la présence de 25% de pâte traitée dans la solution saline, et à **48 mN.m².g⁻¹** dans le cas des feuilles contenant 50% de pâte traitée. Les feuilles contenant de la pâte modifiée résultant de la tosylation dans le système NaCl/H₂O entraîne comme dans le cas de la pâte traitée en milieu basique, une importante diminution de cet indice.

5.2 Évaluation des propriétés des feuilles intégrant de l'amidon propargylé

Pour les tests concernant les feuilles contenant de l'amidon modifié chimiquement ou pas, afin de rester cohérent avec les tests papetier, le pourcentage maximum d'amidon choisi est de 25%. Les propriétés structurales et optiques sont évaluées, et la **figure 5-3** représente les résultats obtenus.

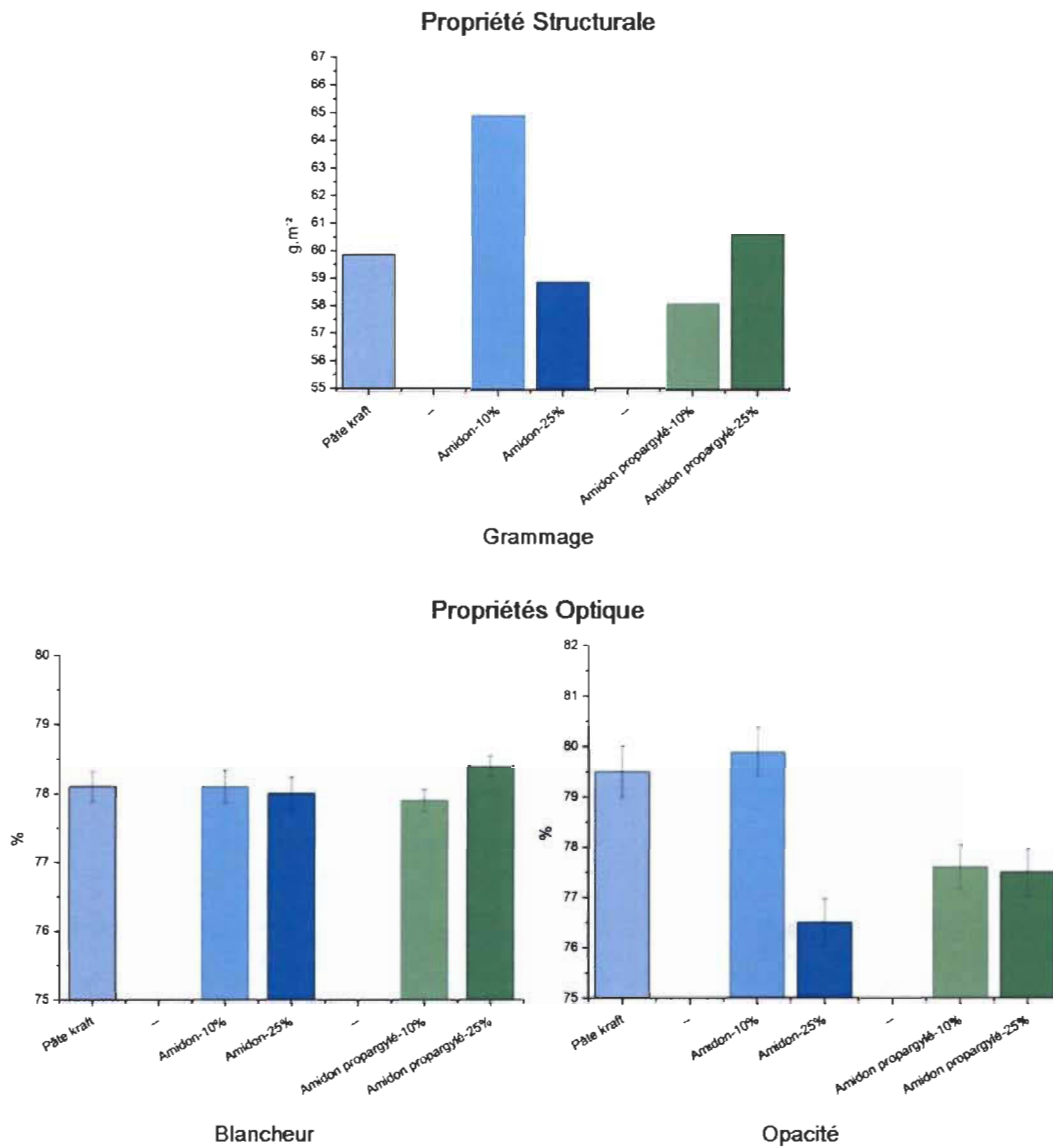


Figure 5-3 : Propriétés structurale et optiques des feuilles intégrant de l'amidon propargylé.

Aussi bien au niveau du grammage que des propriétés optiques, l'intégration de l'amidon à hauteur de 10 ou 25% donne des résultats comparables à ceux obtenus pour des feuilles de pâte Kraft.

Les mesures des propriétés de résistance ont montré quelques variations (**Figure 5-4**).

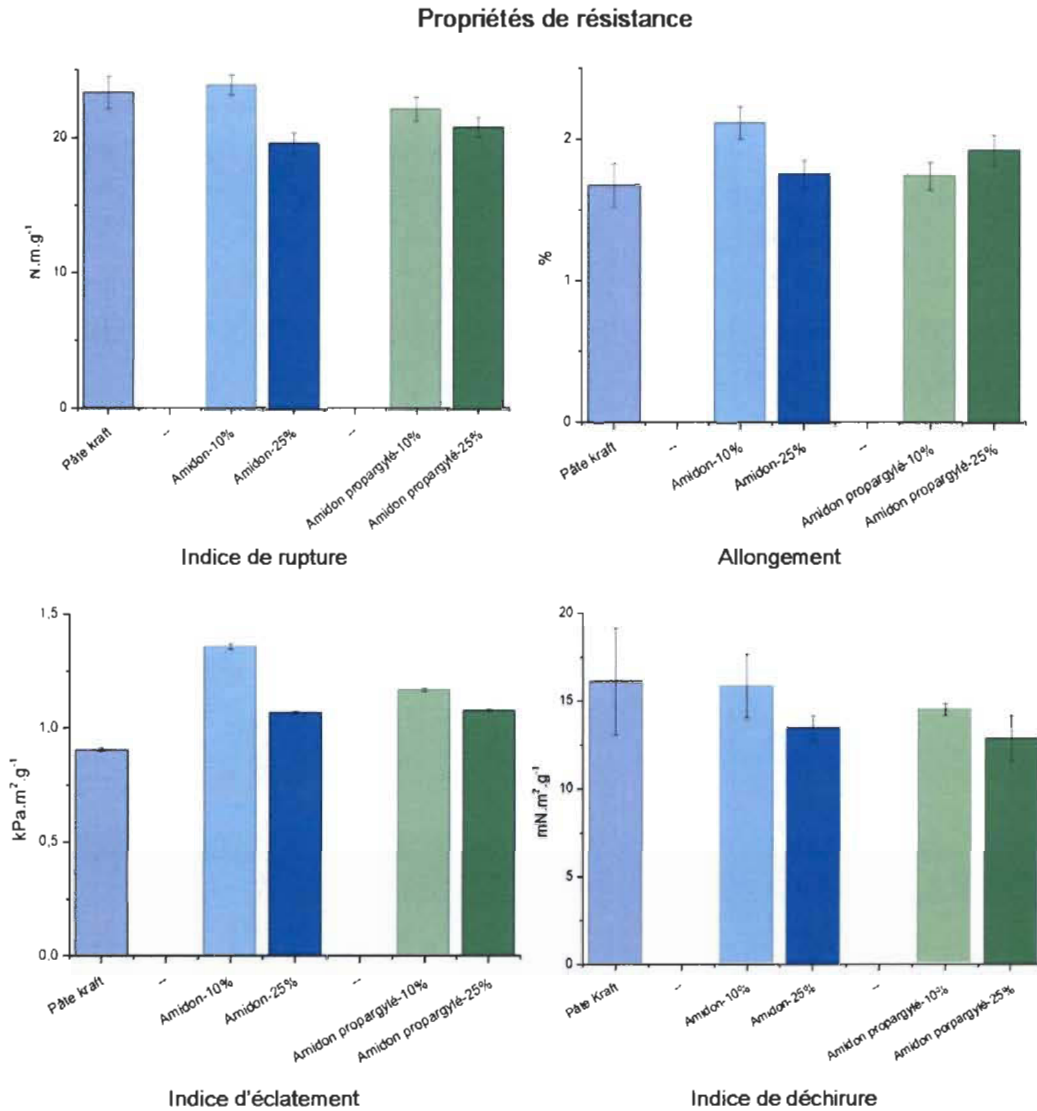


Figure 5-4 : Propriétés de résistance des feuilles intégrant de l'amidon propargylé.

L'indice de rupture, ne montre pas d'amélioration des propriétés de résistance des feuilles lors de l'ajout d'amidon, ou d'amidon propargylé. On observe une légère diminution de sa valeur. Il en est de même pour l'indice de déchirure, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature. En général, l'amidon augmente les forces de liaisons entre les fibres, ce qui a pour conséquence de diminuer leur mobilité dans la feuille entraînant la diminution des indices de rupture et de déchirure. Par contre, en ce qui concerne l'allongement, et plus particulièrement l'indice d'éclatement, l'ajout d'amidon ou d'amidon propargylé montre une légère augmentation de la résistance des feuilles par rapport aux feuilles de pâte Kraft. Ces deux dernières propriétés sont

majoritairement influencées, par les forces de liaisons entre les fibres, qui sont augmentées par la présence de l'amidon.

Les indices de rupture, d'éclatement et de déchirure sont plus élevés dans le cas des feuilles contenant 10% d'amidon. On observe un effet léger mais inverse dans le cas des feuilles contenant l'amidon propargylé.

5.3 Évaluation des propriétés des feuilles intégrant le produit de la réaction de réticulation

Les propriétés structurales et optiques des feuilles intégrant 25 et 50% de pâte Kraft issue de la réaction de cycloaddition entre l'amidon propargylé et les fibres azidées à partir de pâte Kraft tosylée dans le système NaOH/H₂O sont présentées dans la **figure 5-5**.

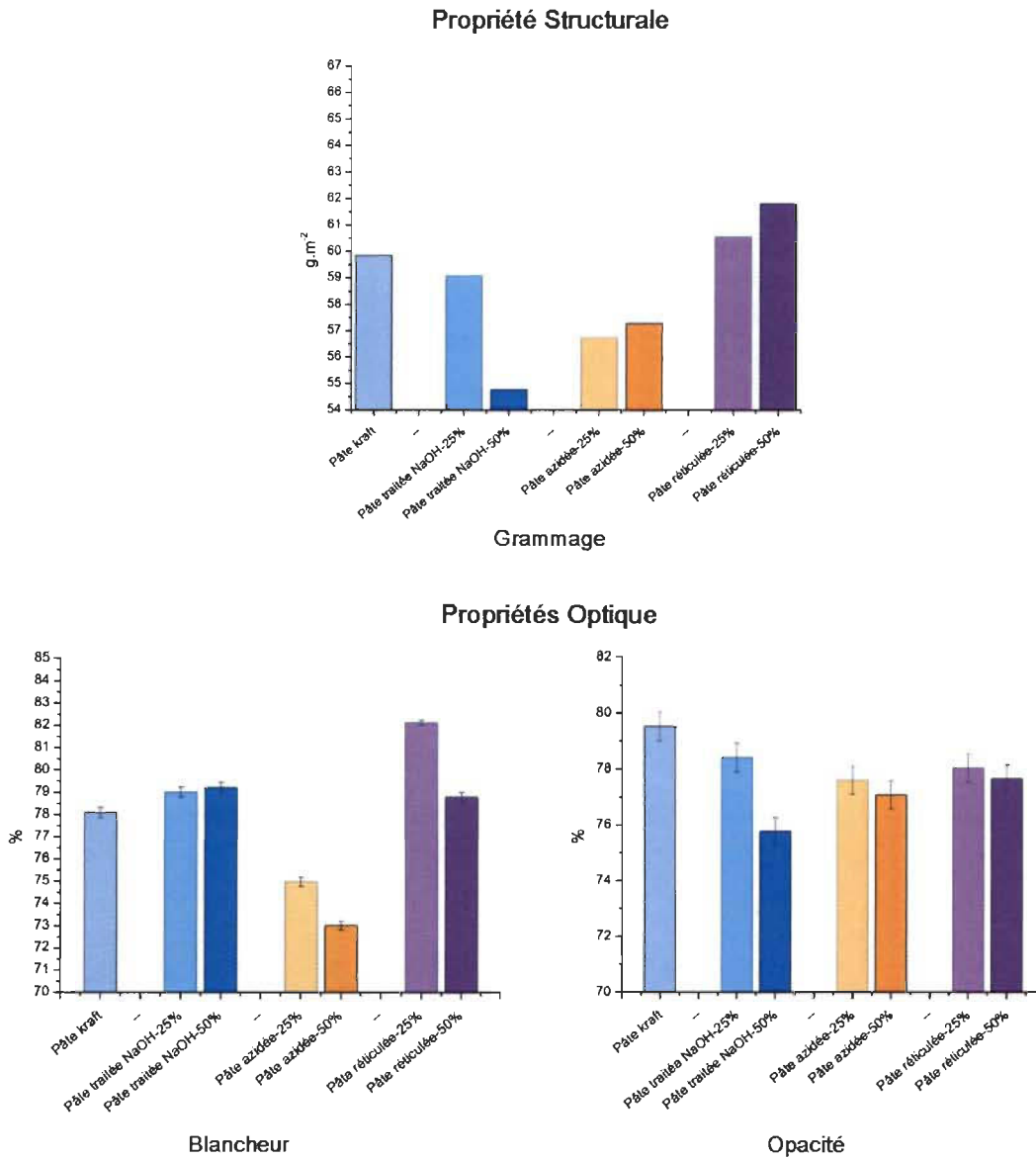


Figure 5-5 : Propriétés structurale et optiques des feuilles intégrant de la pâte azidée couplée à de l'amidon propargylé.

Les feuilles contenant le produit de couplage présentent un grammage et une blancheur très légèrement supérieur à la pâte Kraft et une opacité comparable aux feuilles de références de pâte Kraft, et de pâte Kraft traitée en milieu basique.

Propriétés de résistance

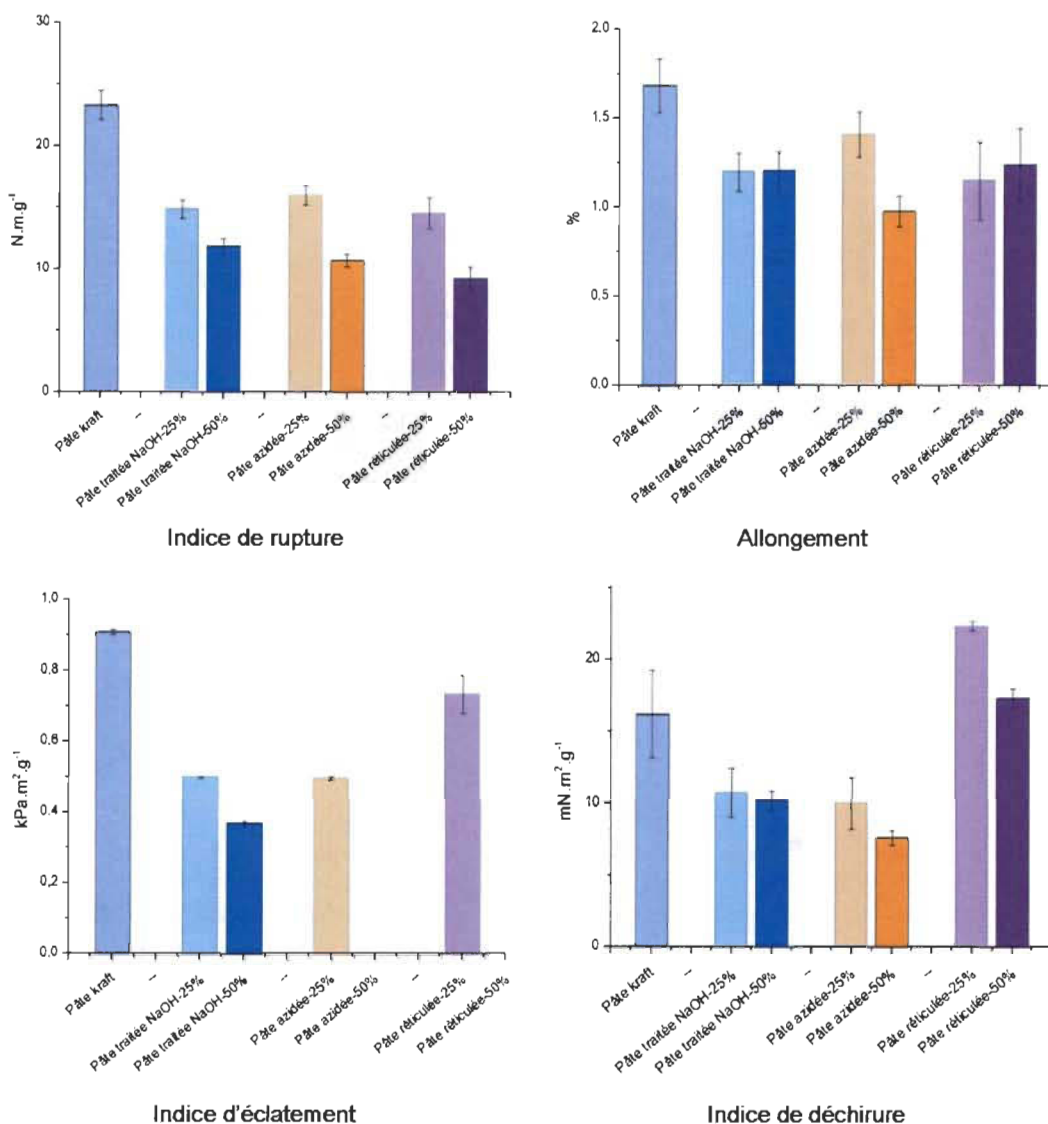


Figure 5-6 : Propriétés de résistance des feuilles intégrant de la pâte azidée couplée à de l'amidon propargylé.

L'indice de rupture des feuilles contenant le produit de réticulation est inférieur à celui des feuilles de pâte Kraft mais comparable à des feuilles de pâtes traitées en milieu basique. Il en va de même pour les mesures d'allongement. L'indice d'éclatement montre une augmentation de résistance des feuilles contenant la pâte réticulée en comparaison des feuilles de pâte traitées en milieu basique, tout du moins pour des concentrations de 25%. Enfin l'indice de déchirure de ces feuilles est par contre largement supérieur à

celui des feuilles contenant des pâtes traitées en milieu basique et même supérieur a celui des feuilles de pâte Kraft.

En résumé, seul l'indice de déchirure a montré une amélioration lors de l'intégration de la pâte réticulée aux feuilles. Les autres indices indiquent un affaiblissement des propriétés de résistances des feuilles dû à la présence de la pâte réticulée selon la première approche de synthèse.

Parallèlement à cette étude, une deuxième approche a été mise en œuvre. La réticulation a été réalisée entre l'amidon azidé et les fibres de pâte Kraft propargylées. Cette deuxième approche nous permet, d'une part d'éviter la réaction tosylation des fibres de pâte à papier, qui diminue les propriétés de résistance des feuilles les contenant, et d'autre part la réaction d'azidation qui entraîne une dégradation et une coloration des fibres dues au chauffage à 75°C.

6 Deuxième approche de synthèse

La deuxième approche de réticulation nous permet, comme nous l'avons précisé d'éviter les réactions de tosylation et d'azidation des fibres et de vérifier l'influence de l'orientation de la cycloaddition sur les propriétés physiques (**Figure 6-1**). Dans ce cas l'amidon a été tosylé puis azidé, et la pâte kraft propargylée, avant couplage.

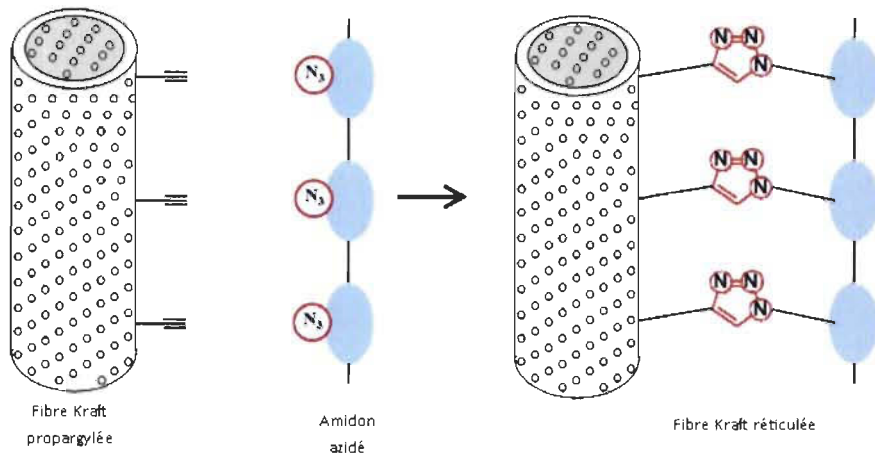


Figure 6-1 : Réticulation entre les fibres propargylées et l'amidon azidé.

De la même manière que dans la première partie, une étude de faisabilité a été réalisée en employant la cellulose microcristalline comme substrat modèle (**Schéma 6-1**).

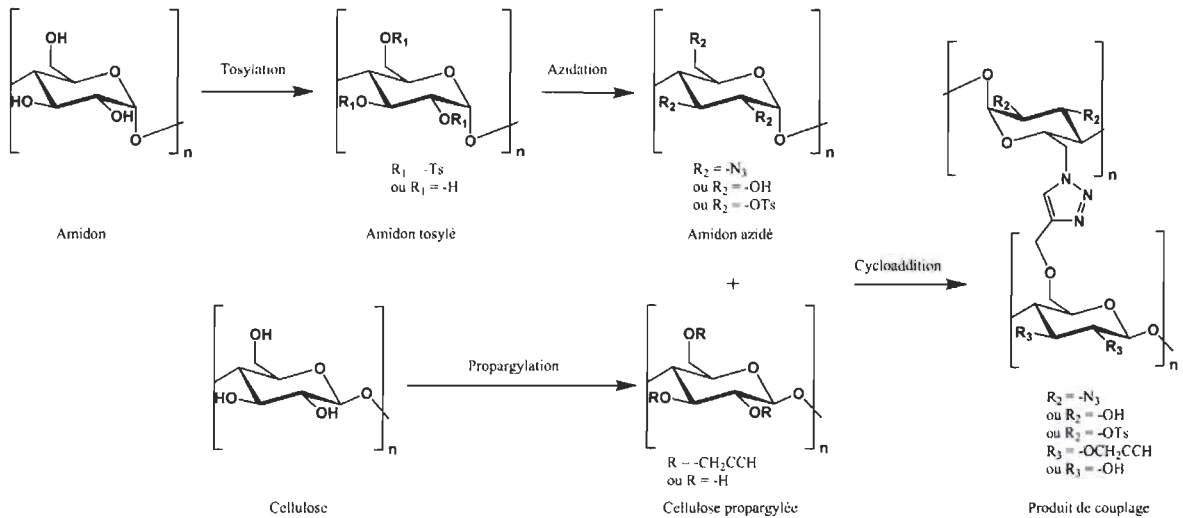


Schéma 6-1 : Seconde approche de synthèse.

La cellulose est tout d'abord propargylée. L'amidon est tosylé puis azidé avant de réaliser le couplage.

6.1 Préparation de la cellulose propargylée

L'étude de la littérature montre que Fenn et coll.⁵⁹ ont réalisé la propargylation de la cellulose en utilisant de l'hydrure de sodium (5éq./UAG) dans un système de solvant LiCl/DMAc en présence de 5 équivalents de bromure de propargyle à température ambiante (**Schéma 6-2**).

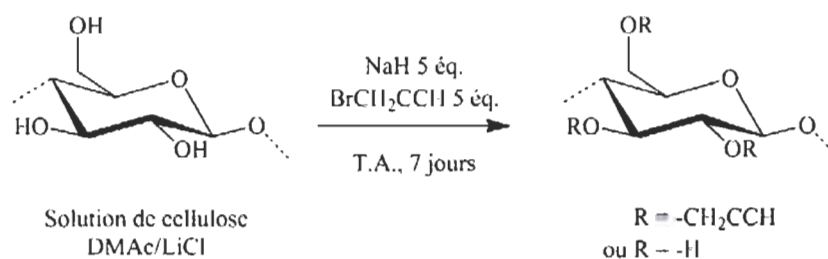


Schéma 6-2 : Propargylation de la cellulose.

Nous nous sommes inspirés de ces travaux pour fixer le groupement propargyle sur la cellulose. Dans ces conditions la cellulose propargylée est obtenue avec un rendement massique de 45% et un degré de substitution de 0,18. Afin d'améliorer les résultats obtenus, nous avons modifié les conditions expérimentales. Les premiers résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le **tableau 6-1**. Afin de réduire les temps de réaction, un essai a été réalisé en utilisant l'activation par irradiation microondes. Après 10 minutes d'activation la cellulose propargylée est obtenue avec un DS de 0,45 et un rendement massique de 82% (**Tableau 6-1, Entrée 2**). Ce mode d'activation permet donc de réduire les temps de réaction et d'augmenter le DS et le rendement. Nous nous sommes, par la suite, inspirés des réactions réalisées sur l'amidon et nous avons remplacé l'hydrure de sodium par l'hydroxyde de sodium (**Tableau 6-1, Entrée 3**). Les résultats sont comparables à ceux obtenus dans les mêmes conditions avec l'hydrure de sodium.

⁵⁹ Fenn D., Pohl M., Heinze T., *React. Funct. Polym.*, **2009**, 69, 347-352.

Tableau 6-1 : Premiers résultats de la propargylation de la cellulose.

Entrée	Système de solvant	Base	Conditions opératoires	DS	Rendement Massique
1	DMAc/LiCl	NaH	TA, 7 jours	0,18	45
2	DMAc/LiCl	NaH	300 W, 75 °C 10 min	0,45	82
3	DMAc/LiCl	NaOH	300 W, 75 °C 10 min	0,44	75
4	H ₂ O	NaOH	200 W, 75 °C 10 min	1,26	88
5	H ₂ O	NaOH	75 °C, 13 min	0,47	87
6	H ₂ O	NaOH	TA, 7 jours	1,36	120

Bromure de propargyle = 5 éq./Unité Anhydro Glucose (UAG) ;
Pour les solutions sodiques de cellulose : 5% de NaOH/H₂O en masse

Comme dans le cas de la tosylation de la cellulose, et toujours dans l'optique de limiter l'emploi de solvants organiques, nous avons réalisé cette réaction en milieu aqueux (**Tableau 6-1, Entrées 4-6**). La solution de cellulose dans le système NaOH/H₂O est préparée de la même manière que pour la tosylation. Dans un premier temps en conservant l'activation par irradiations microondes, la cellulose est propargylée dans le système NaOH/H₂O. Dans ce cas, le DS augmente fortement et atteint 1,26 en 10 min d'activation (**Tableau 6-1, Entrée 4**). Afin de confirmer l'effet des microondes nous avons réalisé un essai par chauffage classique. Après 13 minutes de réaction, le degré de substitution obtenu est de 0,47 et le rendement massique de 87% (**Tableau 6-1, Entrée 5**). Ce résultat démontre que le chauffage seul ne permet pas d'atteindre des DS élevés, et confirme l'effet des microondes sur la réaction de propargylation.

Enfin un essai à température ambiante a conduit après 7 jours de réaction à un DS de 1,36 et un rendement massique de 120% supérieur aux rendements obtenus par activation microondes (**Tableau 6-1, Entrée 6**).

Les microondes augmentent bien la vitesse de réaction mais l'élévation de la température diminue les rendements massiques.

L'analyse des spectres infrarouges des composés obtenus confirme la présence des groupements propargyles comme en témoigne la **figure 6-2**.

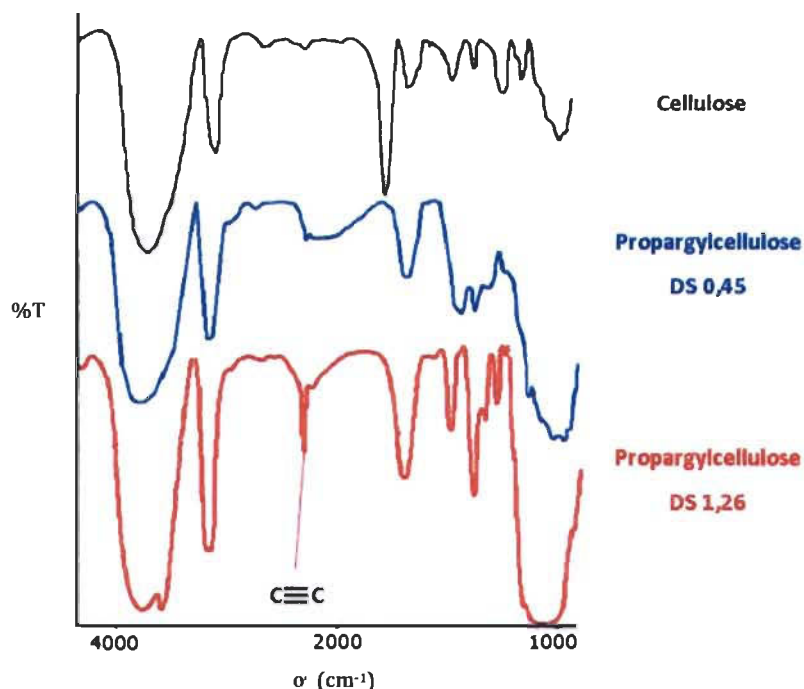


Figure 6-2 : Spectre infrarouge de la cellulose propargylée.

L'utilisation de cellulose de faible degré de polymérisation nous a permis de réaliser une analyse par spectroscopie de RMN sur les échantillons obtenus. L'exemple donné sur la **figure 6-3** correspond à un échantillon de propargylcellulose avec un degré de substitution de 1,36. Le spectre est réalisé dans un mélange LiCl/DMSO- d_6 . Tous les protons sont présents entre 5,5 ppm et 1,5 ppm sur le spectre RMN ^1H , les protons du groupement propargyle résonnant dans la zone des protons des unités anhydroglucose. L'étude du spectre de RMN ^{13}C nous a permis de confirmer la présence de tous les carbones du produit de propargylation (**Figure 6-3**). Ce spectre montre la présence du C-6 qui résonne à 59 ppm influencé par la propargylation de l'hydroxyle primaire, l'épaulement de celui-ci appartenant au C-6 des groupements hydroxyles primaires non modifiés. Les signaux correspondant aux C-2, C-3, C-4 et C-5 résonnent entre 68 ppm et 77 ppm. Le dédoublement du signal du C-1 (101 ppm et 103 ppm) montre qu'une partie de la cellulose a été propargylée sur la position 2, influençant ainsi le déplacement chimique du carbone anomérique. Enfin les signaux des carbones du groupement propargyle sont visibles à 58 ppm et 80 ppm.

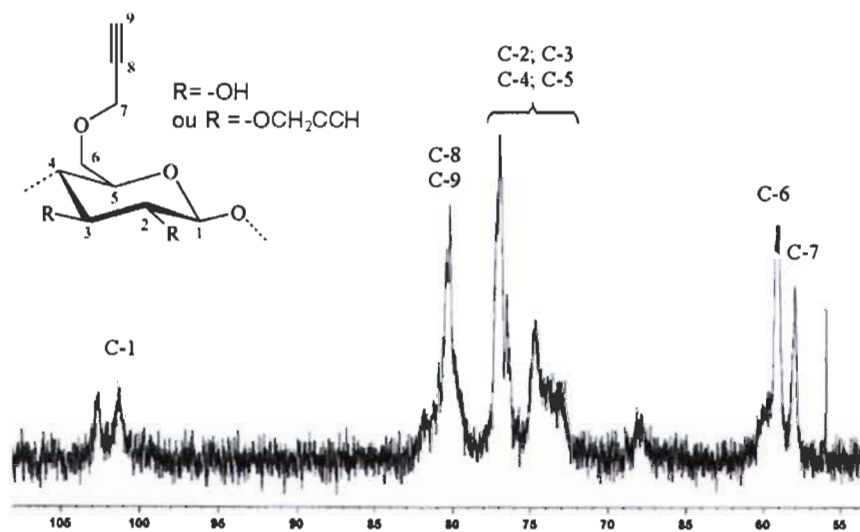


Figure 6-3 : Spectre RMN ^{13}C de la propargylcellulose de DS 1,36.

Une fois la propargylation dans l'eau confirmée par l'analyse structurale du produit obtenu, nous avons poursuivi l'étude de la propargylation de la cellulose en faisant varier la concentration du bromure de propargyle, le temps de réaction et le mode d'activation (**Tableau 6-2**).

Tableau 6-2 : Influence de la concentration de bromure de propargyle, du temps et du mode d'activation sur la propargylation de la cellulose.

Entrée	Temps de réaction	R-Br éq./UAG	Conditions opératoires	DS	Rendement Massique
1	7 jours	5	TA	1,36	120%
2	20 h	5	TA	1,34	90%
3	7 jours	7,5	TA	1,57	124%
4	20 h	7,5	TA	1,48	105%
5	20 h	10	TA	1,88	124%
6	10 min	2,5	M.O.*	0,35	93%
7	10 min	5	M.O.*	0,95	89%
8	10 min	10	M.O.*	1,37	91%
9	13min	5	M.O.*	1,26	88%
10	16 min	5	M.O.*	1,36	91%
11	20 min	5	M.O.*	1,35	90%

*M.O. : 200W, 75 °C ; 5% de NaOH/H₂O en masse.

On remarque qu'à température ambiante, 20 h de réaction sont suffisantes pour obtenir un DS similaire à celui obtenu après 7 jours de réaction. L'augmentation de la quantité de bromure de propargyle entraîne une augmentation du DS. Le meilleur DS obtenu est de 1,88. Il nécessite l'utilisation de 10 équivalents de bromure de propargyle (**Tableau 6-2, Entrées 1-5**).

L'étude de l'influence du temps de réaction sous activation par irradiation microondes (200 W, 75 °C) en présence de 5 équivalents de bromure de propargyle permet d'obtenir un DS de 1,36 après seulement 16 min d'activation (**Tableau 6-2, Entrée 10**). Cependant l'utilisation des microondes entraîne une légère dégradation de la cellulose comme le montrent les rendements massiques obtenus.

Comme pour la réaction de tosylation de la cellulose, nous avons réalisé sa propargylation en utilisant le système NaCl/H₂O. Les solutions de cellulose sont obtenues après congélation, décongélation et dilution. Les deux résultats les plus significatifs sont représentés dans le **Tableau 6-3**.

Tableau 6-3 : Propargylation de la cellulose en milieu NaCl.

Entrée	Système de solvant	DS	Rendement Massique
1	NaCl (1,8%)/H ₂ O	0,40	70%
2	NaCl (3,6%)/H ₂ O	0,76	72%
3	NaOH (5%)/H ₂ O	1,34	90%

Conditions Opératoires : 5 éq. de bromure de propargyle/UAG, 24 h de réaction à TA.
% de NaCl/H₂O en masse

Le meilleur DS obtenu dans le système NaCl/H₂O est de 0,76 (**Tableau 6-3, Entrées 2-3**).

Tableau 6-4 : Comparatif des différentes méthodes de propargylation de polysaccharides.

	Fenn ⁵⁹	Tankam ⁵⁶	Heinze ^{47d}	Ce travail	Ce travail	Ce travail
Polysaccharide	2,6-di-O-thexyldimethylsilyl cellulose	Amidon	Tosylcellulose	Cellulose	Cellulose	Cellulose
Solvant	THF	LiCl/DMAc	DMSO	H₂O	H₂O	H₂O
Conditions	50 °C	TA	80 °C	TA	200 W, 75 °C	TA
HC≡CCH ₂ X (éq./OH)	HC≡CCH ₂ Br 2,4	HC≡CCH ₂ Br 1,75	HC≡CCH ₂ NH ₂ 3,1	HC≡CCH ₂ Br 1,7	HC≡CCH ₂ Br 1,7	HC≡CCH ₂ Br 1,7
Bases & Sels	NaH	NaOH	-	NaOH	NaOH	NaCl
Temps de réaction	96 h	72 h	24 h	20 h	16 min	24 h
Synthèse	2 étapes	1 étape	1 étape	1 étape	1 étape	1 étape
DS	1	1,76	0,58	1,40	1,36	0,76

Le **tableau 6-4** regroupe les principaux travaux concernant la propargylation de polysaccharides. Comparée aux travaux de la littérature, la méthode de propargylation en milieu aqueux que nous avons développée permet d'obtenir des DS globalement supérieurs à ceux obtenus en milieu organique. De plus ces DS sont obtenus avec des quantités de réactifs inférieurs et dans des temps de réactions réduits.

Pour vérifier si les différences constatées entre les deux systèmes (NaCl/H₂O et NaOH/H₂O) se retrouvent sur les caractéristiques structurales de la cellulose microcristalline propargylée, des mesures de DRX ont été réalisées.

Les relevés de l'intensité diffusée normalisée, en fonction de l'angle de diffusion 2θ , pour la cellulose microcristalline propargylée modifiée par NaCl/H₂O et NaOH/H₂O sont portés sur la **figure 6-4** pour comparaison.

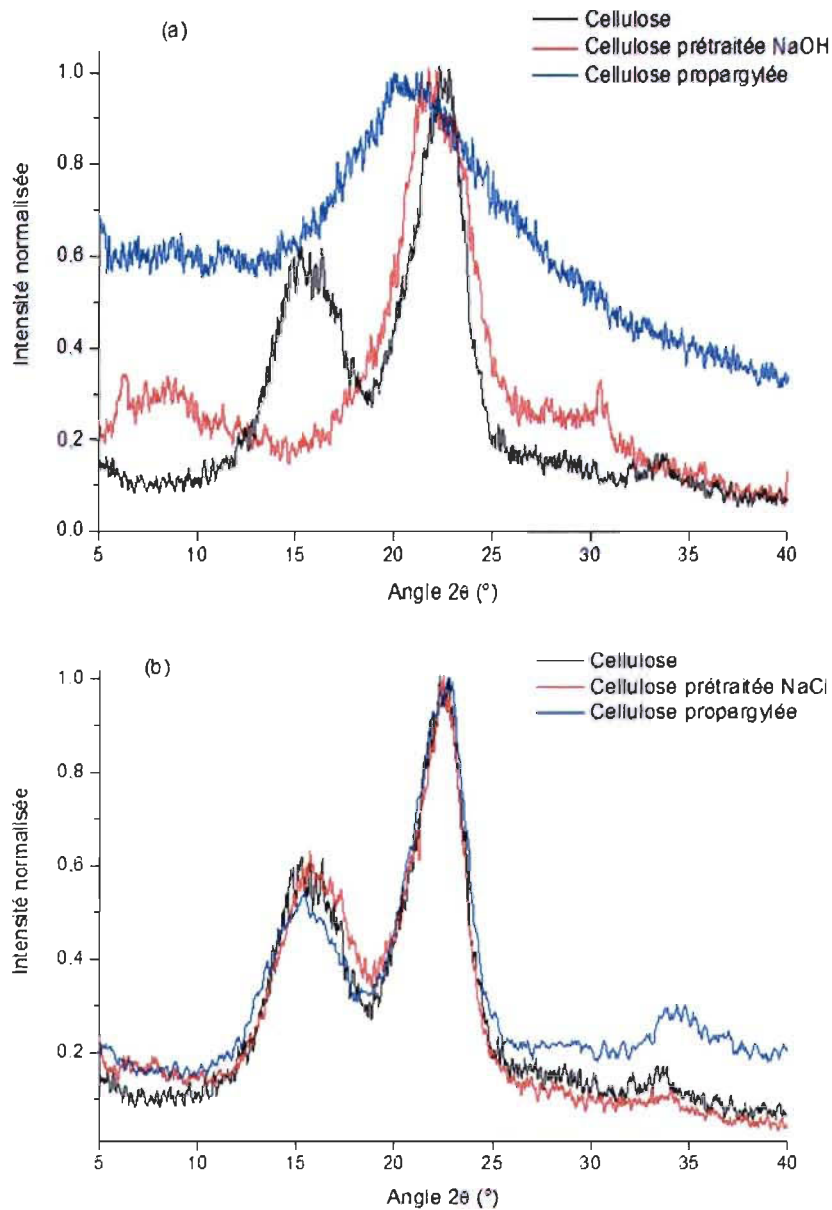


Figure 6-4 : Relevés de l'intensité diffusée (normalisée) en fonction de l'angle de diffraction 2θ , pour la cellulose microcristalline propargylée modifiée par NaOH/H₂O (a) et (b) NaCl/H₂O.

Comme pour la cellulose tosylée (**Figure 3-4**), les diffractogrammes de la cellulose propargylée montrent une nette différence selon le système utilisé, NaOH/H₂O ou NaCl/H₂O. Si dans ce dernier système, les changements ne sont pas suffisamment significatifs pour différencier les relevés des intensités diffusées par la cellulose native et

de la cellulose propargylée, les modifications sont en revanche remarquables pour le système NaOH/H₂O. Sous l'effet de ce dernier, le clivage des cristallites (selon les plans (110) et (1-10)) réduisant leurs tailles comme le montre l'élargissement du pic de diffraction, a probablement favorisé l'activation de plusieurs sites réactionnels. Ceci facilite par conséquent la propargylation et explique en partie un DS plus élevé dans le système NaOH/H₂O.

La morphologie de la cellulose propargylée a ensuite été analysée par microscopie électronique à balayage (**Figure 6-5**).

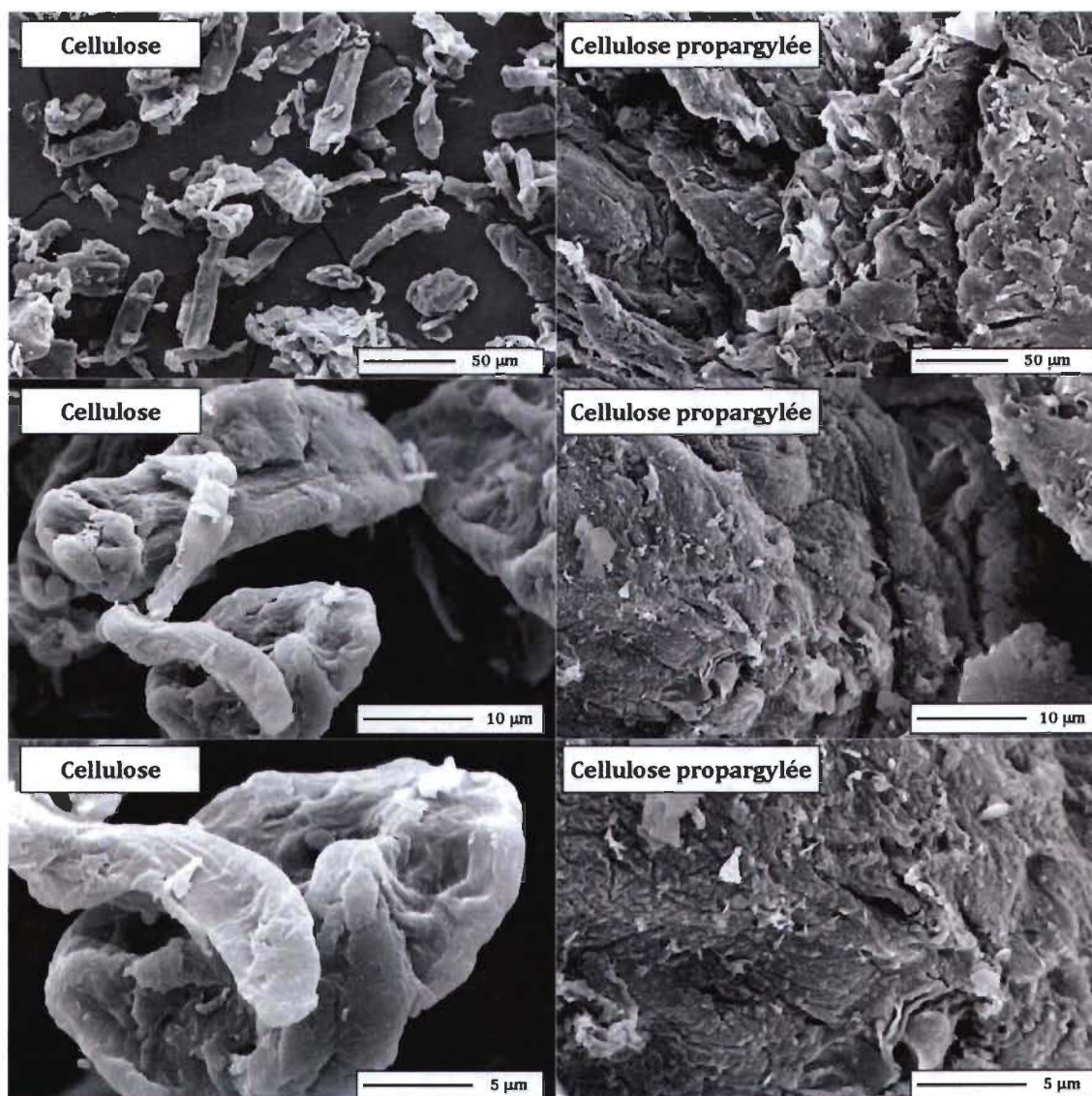


Figure 6-5 : Clichés MEB de cellulose et cellulose propargylée.

Les changements dans la morphologie de la cellulose propargylée, en comparaison avec la cellulose native, sont visibles. La cellulose propargylée présente l'aspect d'un matériau quasi continu avec des structures plus fines que dans le cas de la cellulose native.

6.2 Préparation de l'amidon tosylé

Heinze et coll.⁶⁰ ont réalisé la tosylation de l'amidon dans un mélange DMAc/LiCl en présence de 2 équivalents de chlorure de tosylo et 3,45 équivalents de triéthylamine. Dans ces conditions, l'amidon tosylé est obtenu avec un DS de 1,35 et un rendement massique de 148% (**Tableau 6-5, Entrée 1**).

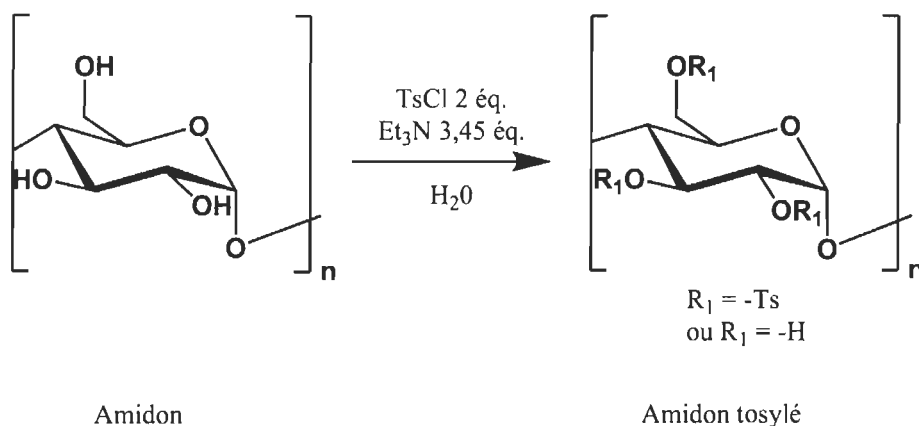


Schéma 6-3 : Tosylation de l'amidon.

Toujours dans un souci de respect de l'environnement, nous avons réalisé un essai de tosylation d'amidon dans l'eau. Nous nous sommes basés sur l'étude de la tosylation de la cellulose que nous avons réalisée précédemment, dans le système NaOH/H₂O (**Tableau 6-5, Entrée 2**).

Tableau 6-5 : Tosylation de l'amidon.

Entrée	Système de solvant	TsCl (éq./UAG)	Et ₃ N (éq./UAG)	DS	Rendement Massique
1 ⁵⁸	DMAc/LiCl	2	3,45	1,35	148%
2	NaOH (5 %)/H ₂ O	2	3,45	0,35	80%
3	H ₂ O	2	3,45	1,59	100%

Conditions opératoire : 24 h de réaction à TA ; % de NaOH/H₂O en masse

⁶⁰ Heinze T., Talaba P., Heinze U., *Carbohydrate Polymers*, **2000**, 42, 411–420.

Après 24h de réaction et traitement, on obtient l'amidon tosylé avec un degré de substitution faible de 0,35, et un rendement massique de 80%. Ce rendement massique modeste témoigne d'une dégradation de l'amidon en milieu basique. Nous avons alors réalisé un essai de tosylation dans l'eau, éliminant ainsi la soude du milieu réactionnel. Après 24h de réaction, lavages et filtrations, l'amidon est obtenu avec un rendement massique de 100% et un DS de 1,59. Le spectre infrarouge de l'amidon tosylé confirme la fixation des groupements tosyloxy par la présence des bandes à 1362 cm^{-1} et 1170 cm^{-1} (**Figure 6-6**).

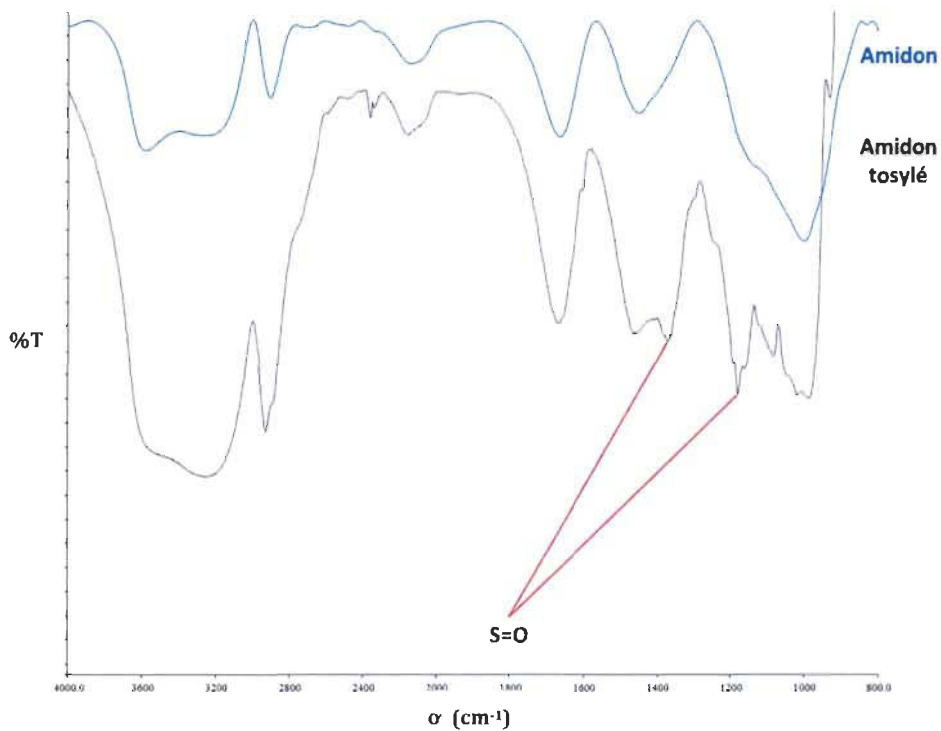


Figure 6-6 : Spectre infrarouge de l'amidon tosylé.

L'analyse de l'amidon tosylé en microscopie électronique à balayage nous informe des changements morphologiques (**Figure 6-7**).

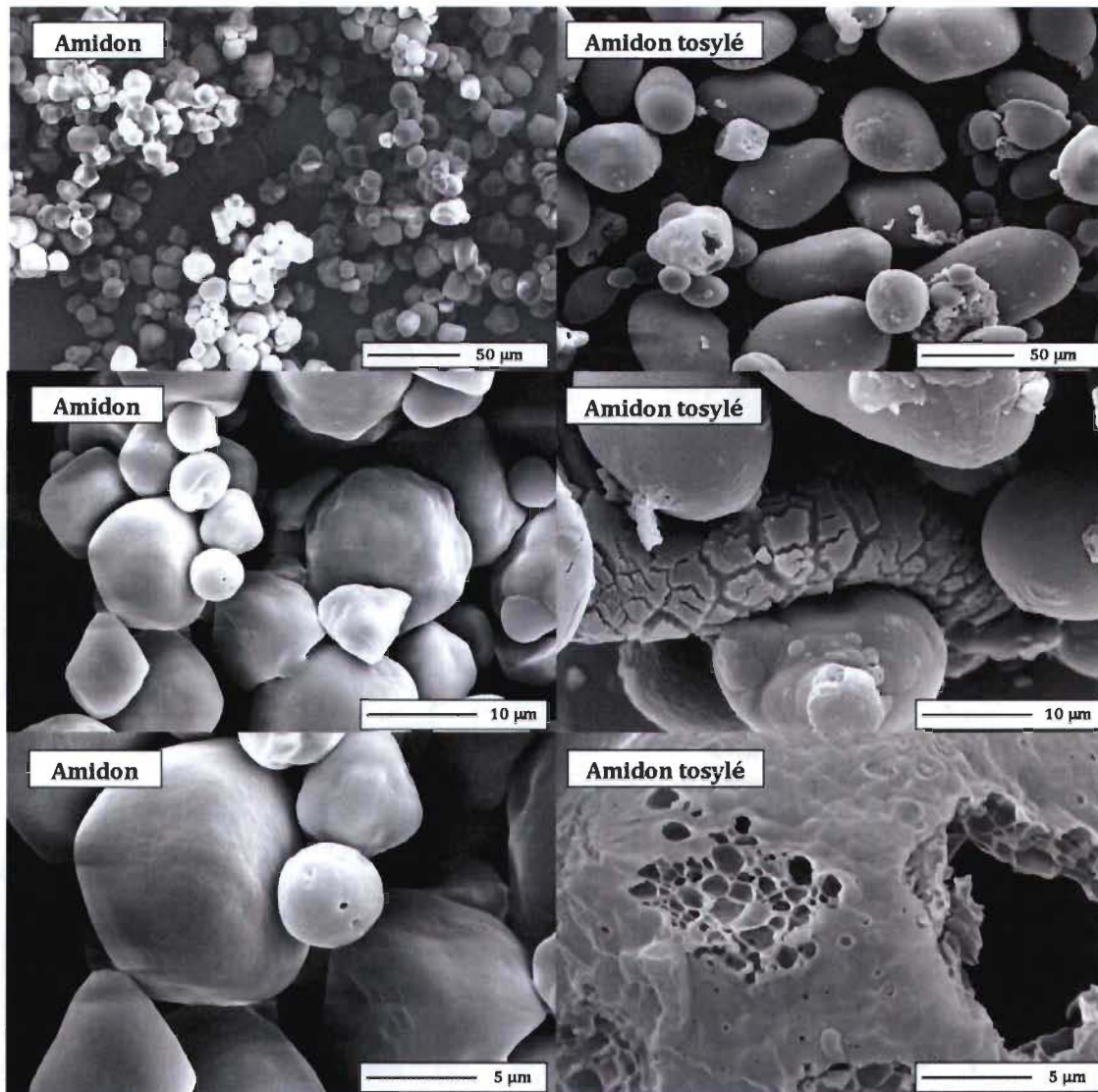


Figure 6-7 : Clichés MEB de l'amidon tosylé.

Comparativement à l'amidon natif, on constate un gonflement des grains. Ces derniers ont perdu leur aspect lisse, et présentent une surface craquelée comme le montrent les clichés à plus fort grossissement.

6.3 Préparation de l'amidon azidé

L'azidation de l'amidon a été réalisée selon le mode opératoire utilisé, pour l'azidation de la cellulose.

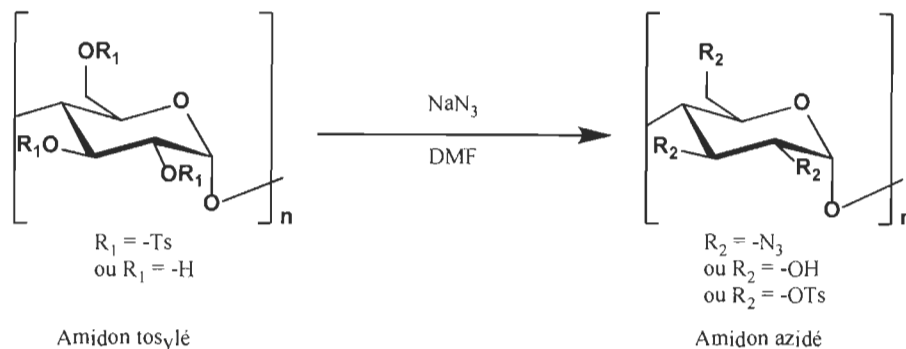


Schéma 6-4 : Azidation de l'amidon.

Le premier essai a été réalisé en présence de 10 équivalents d'azoture de sodium par groupement tosylo, à température ambiante pendant une semaine. Après filtrations et lavages, l'amidon azidé est obtenu avec un DS de 0,11, et un rendement massique de 106% (**Tableau 6-6, Entrée 1**).

Tableau 6-6 : Essais d'azidation de l'amidon.

Entrée	NaN ₃ (éq./Ts)	Conditions Opératoires	DS _{Ts} /DS _{N₃}	Rendement Massique
1	10	TA, 1 semaine	0,31/0,11	106%
2	3	50 °C, 48 h	0,23/0,11	70%

Conditions opératoires : DMF, Utilisation d'amidon tosylé avec un DS de 1,59.

Dans un second temps, afin de réduire le temps de réaction, et l'excès d'azoture, la réaction a été menée en 48 h par chauffage classique à la limite de gélification de l'amidon et en présence 3 équivalents d'azoture de sodium par groupement tosylo. Dans ce cas, l'amidon tosylé est obtenu avec un rendement massique de 70% et un DS de 0,11. L'augmentation des quantités d'azoture de sodium, dans le cas du premier essai, n'a pas conduit à une augmentation du DS.

L'analyse des spectres infrarouges confirme la fixation du groupement azoture sur l'amidon avec un pic intense à 2112 cm⁻¹ (**Figure 6-8**).

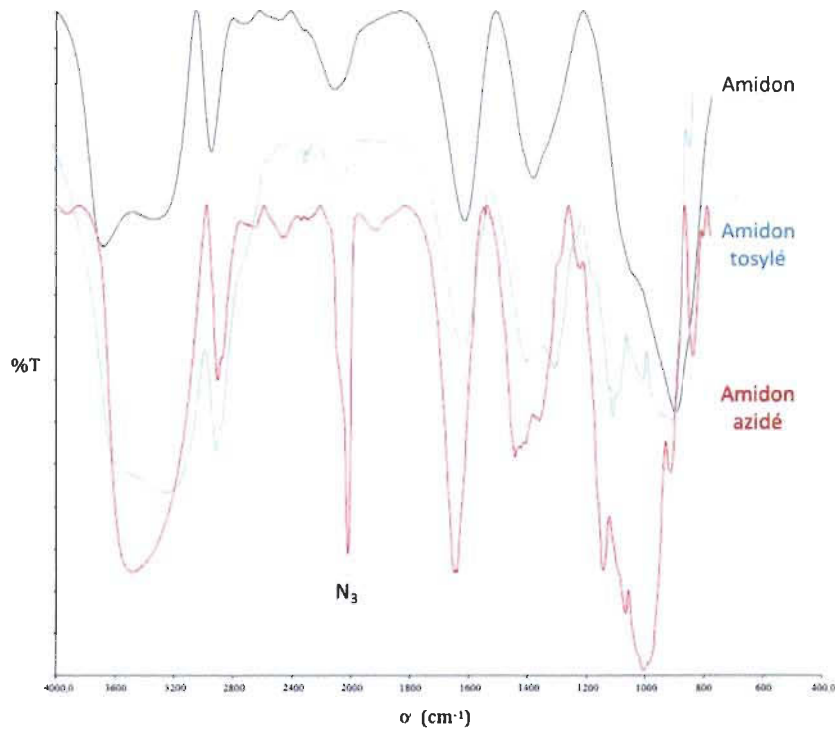


Figure 6-8 : Spectre infrarouge de l'amidon azidé.

Les clichés de microscopie électronique à balayage de la **figure 6-9** indiquent un changement de morphologie important après la réaction d'azidation. La structure granulaire de l'amidon n'est presque plus visible et semble être recouverte d'une surface particulièrement rugueuse.

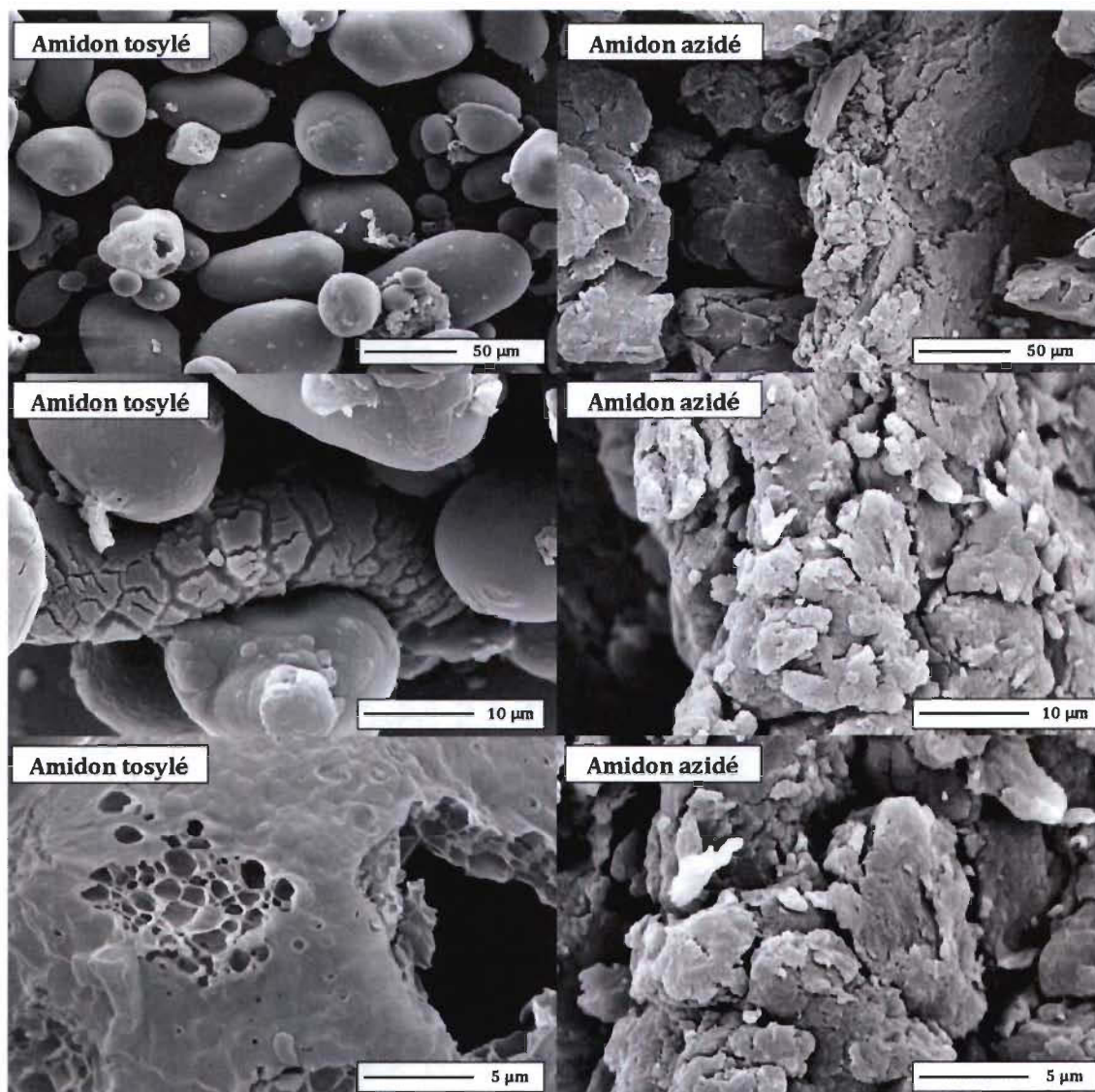


Figure 6-9 : Clichés MEB d'amidon azidé.

6.4 Couplage de l'amidon azidé à la cellulose propargylée

L'amidon azidé et la cellulose propargylée ont été couplés, comme dans le cas de la première approche, en utilisant la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen (Schéma 6-5).

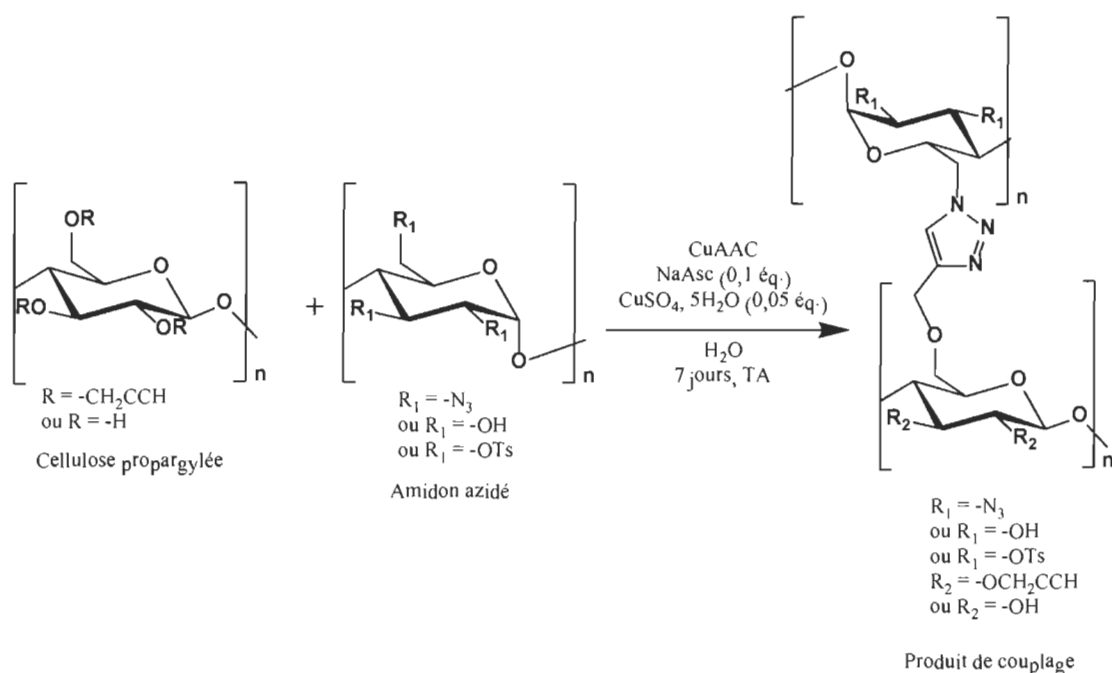


Schéma 6-5 : Réaction de couplage.

Les précurseurs azidé (DS 0,11) et propargylé (DS 1,36) ont été dispersés dans l'eau. Le sulfate de cuivre et l'ascorbate de sodium préalablement dissous dans l'eau sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel. La couleur du milieu réactionnel passe du jaune au vert. Après une semaine sous agitation mécanique à température ambiante, le mélange réactionnel est ensuite précipité dans l'eau, filtré, lavé et séché. Une poudre blanche est obtenue avec un rendement massique de 59%. L'analyse des clichés du composé obtenu à l'aide du microscope électronique à balayage nous a permis d'analyser sa morphologie (Figure 6-10). Le produit résultant de la cycloaddition présente un aspect très différent des deux substrats de départ, suggérant la formation d'un réseau entre les chaînes de cellulose et d'amidon.

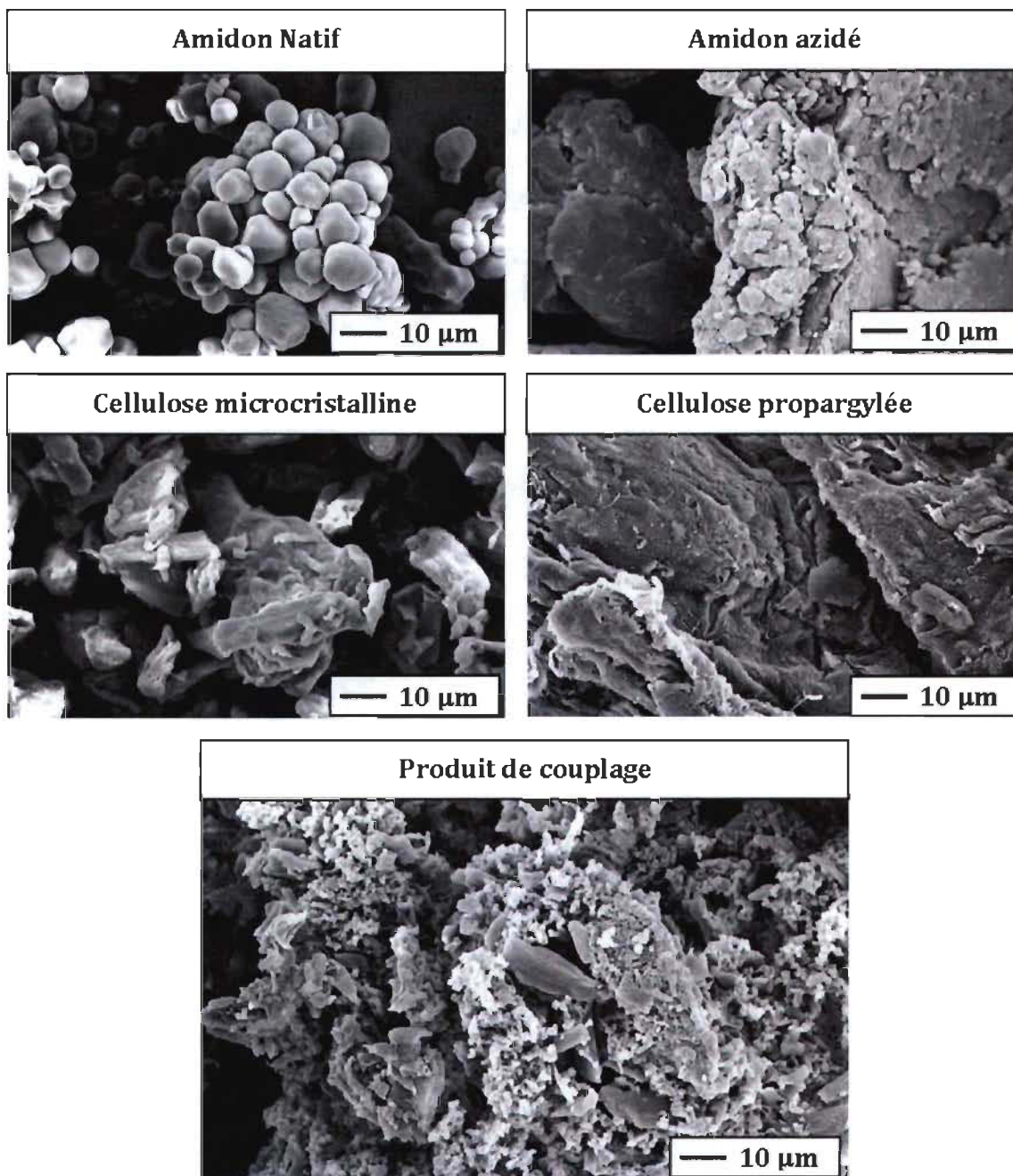


Figure 6-10 : Clichés MEB du produit de couplage.

Cette deuxième approche nous a donc permis de mettre au point les réactions de propargylation de la cellulose et de tosylation de l'amidon en milieu aqueux.

Enfin, en comparant les clichés MEB des deux réticulations, on constate des changements morphologiques (**Figure 6-11**).

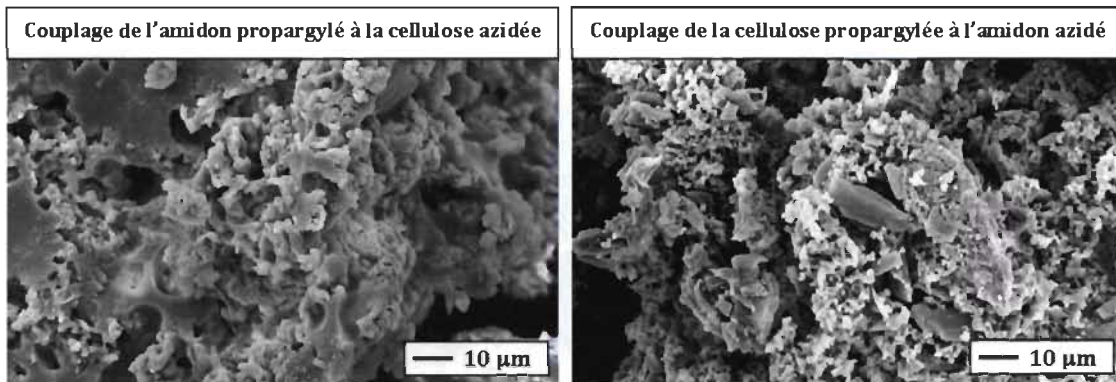


Figure 6-11 : Clichés MEB des deux produits de couplages.

La première approche a conduit à un matériau homogène présentant une surface aux contours lissés, alors que dans le cas de la deuxième approche, le matériau obtenu présente une surface granuleuse.

7 De la cellulose microcristalline à la pâte à papier

Le transfert de cette deuxième approche de réticulation à la pâte à papier requiert la mise au point de la réaction de propargylation sur les fibres de pâte Kraft.

7.1 Préparation des fibres propargylées

Nous avons réalisé la propargylation de la pâte Kraft en appliquant les conditions opératoires mises au point pour la propargylation de la cellulose.

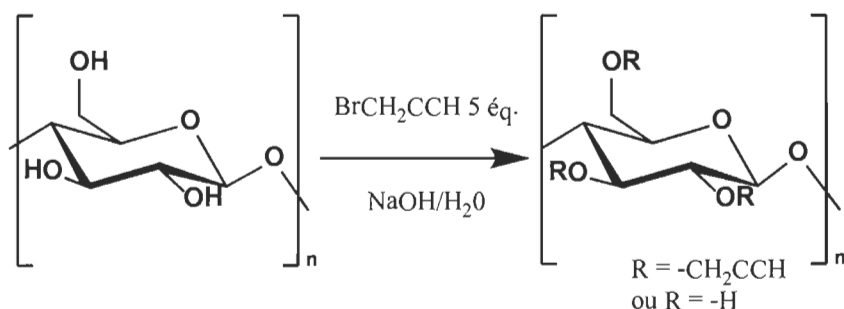


Schéma 7-1 : Propargylation des fibres de pâte Kraft.

La pâte Kraft est préalablement traitée en milieu basique avec un cycle de congélation et de décongélation. La réaction est réalisée en utilisant 5 équivalents de bromure de propargyle et après 5 jours à température ambiante, filtration et lavage, la pâte modifiée est obtenue avec un rendement massique de 89% et un DS de 0,81. L'analyse du spectre infrarouge confirme la présence des groupements propargyles avec une bande caractéristique à 2219 cm^{-1} .

Par la suite, l'influence du temps de réaction, de la quantité de bromure de propargyle et du système de solvant employés a été étudiée. Les résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le **Tableau 7-1**.

Tableau 7-1 : Propargylation des fibres de pâte Kraft.

Entrée	Système de solvants	Bromure de propargyle (éq.UAG)	Temps de réaction	DS	Rendement massique
1	NaOH/H ₂ O	5	5 jours	0,81	89%
2	NaOH/H ₂ O	5	7 jours	1,31	113%
3	NaOH/H ₂ O	10	10 jours	1,55	118%
4	NaCl/H ₂ O	5	7 jours	0,89	128%
5	NaCl/H ₂ O	3	7 jours	0,90	127%
6	NaCl/H ₂ O	2	7 jours	0,86	126%
7	NaCl/H ₂ O	1	7 jours	0,82	128%

Condition opératoire : TA ; 5% de NaOH/H₂O en masse ou 3,6% de NaCl/H₂O en masse

On remarque que dans le système NaOH/H₂O, en présence de 5 équivalents de bromure de propargyle, 7 jours de réaction à température ambiante sont nécessaires pour obtenir un DS maximal de 1,31 (**Tableau 7-1, Entrées 1 et 2**). Pour augmenter le DS, il est nécessaire d'augmenter la quantité de bromure de propargyle (**Tableau 7-1, Entrée 3**). Le DS maximal obtenu en présence d'un large excès de bromure de propargyle, est de 1,55.

Dans le système NaCl/H₂O, quelle que soit la quantité de bromure de propargyle, le DS est de l'ordre de 0,85 et les rendements massiques autour de 128% (**Tableau 7-1, Entrées 4-7**). Bien que le DS soit inférieur à celui obtenu dans le système NaOH/H₂O, le système NaCl/H₂O présente l'avantage de conserver l'intégrité des fibres et de conduire à un DS proche de 1 avec seulement 1 équivalent de bromure de propargyle.

Une étude des clichés MEB permet d'observer l'évolution de morphologie des fibres suite à la propargylation (**Figure 7-1**).

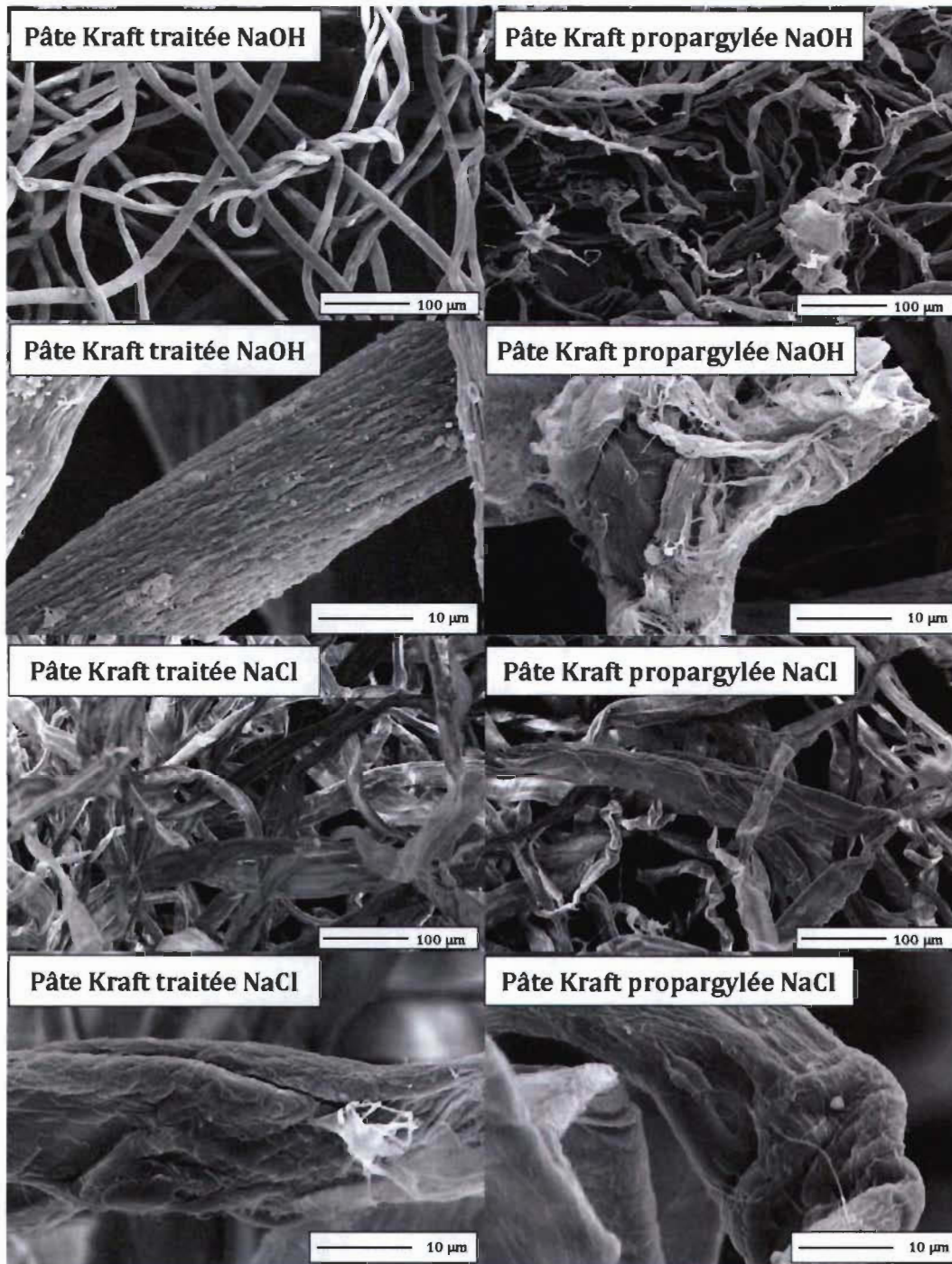


Figure 7-1 : Clichés MEB de la pâte propargylée.

Tout d'abord en ce qui concerne la pâte Kraft propargylée en milieu basique, les images MEB montrent une surface plus filandreuse après réaction. Pour les fibres propargylées en milieu NaCl les changements morphologiques en surface sont beaucoup moins visibles que lors de l'utilisation de la soude.

Des mesures par diffraction X (DRX) ont été réalisées afin de vérifier les caractéristiques structurales des pâtes Kraft avant et après modifications chimiques.

Pour comparer la pâte kraft non modifiée aux pâtes propargylées, préalablement traitées par des solutions de NaCl/H₂O pour l'une et par NaOH/H₂O pour l'autre, nous avons porté leurs diffractogrammes respectifs sur la **figure 7-2**.

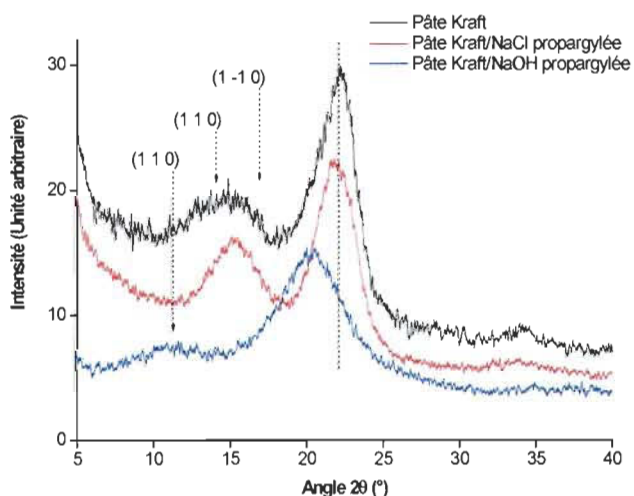


Figure 7-2 : Relevés de l'intensité diffusée, en unité arbitraire, en fonction de l'angle de diffraction 2θ , pour la pâte kraft non modifiée et celles propargylées, modifiées par NaCl/H₂O et NaOH/H₂O.

Comme on peut le constater, les effets du traitement de la pâte avec NaOH/H₂O se sont particulièrement manifestés, d'une part par un décalage du pic principal de diffraction vers les faibles angles et, d'autre part, par la disparition du lobe de diffusion autour de la zone (14,8 ° - 16,3 °), au profit d'un pic large dans la direction angulaire 12,3 °. Ce résultat suggère la transformation la cellulose de la pâte kraft du type I en type II (à l'instar de ce que nous avons obtenu pour la cellulose microcristalline).

Quant aux effets du traitement avec une solution de chlorure de sodium, il n'a provoqué aucun décalage des principaux pics de diffraction. Le type de cellulose, I, reste donc inchangé. Une différence existe néanmoins : elle concerne les pics caractéristiques des plans réticulaires (110) et (1-10) qui semblent suffisamment rapprochés pour donner

lieu à un pic mieux résolu autour de 15,24 °. Cette allure semble plus proche de celle observée pour la cellulose microcristalline. La très légère augmentation du degré de cristallinité, (58 ± 1) %, même si elle va dans ce sens, doit néanmoins être considérée avec précaution au regard des incertitudes de mesures. On pourrait toutefois conclure que l'action de la solution de chlorure de sodium porte d'avantage sur les parties amorphes de la pâte.

En conclusion, l'utilisation du chlorure de sodium permet l'obtention de fibres propargylées avec un DS proche de 1, et avec de bons rendements massiques, en utilisant seulement 1 équivalent de bromure de propargyle. Ces bons rendements suggèrent que ce traitement n'a pas dégradé la pâte kraft. Ceci est d'ailleurs corroboré par les mesures de DRX, qui ont montré qu'aucune variation ne s'est opérée sur les parties cristallines de la pâte et que seules ses parties amorphes étaient le siège des changements observés lors du traitement avec le mélange NaCl/H₂O.

7.2 Couplage des fibres propargylées et l'amidon azidé

Le couplage des fibres propargylées (DS 0,81) et de l'amidon azidé (DS 0,11) est réalisé comme précédemment par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre. Les deux polysaccharides sont dispersés dans un milieu aqueux sous agitation mécanique en présence d'ascorbate de sodium et de sulfate de cuivre. Après une semaine de réaction à température ambiante le mélange réactionnel est filtré, lavé et séché. Le produit de réticulation est obtenu avec un rendement massique de 68%.

L'analyse des clichés MEB met en évidence l'intégration des grains d'amidon au réseau de fibres lignocellulosiques (**Figure 7-3**).

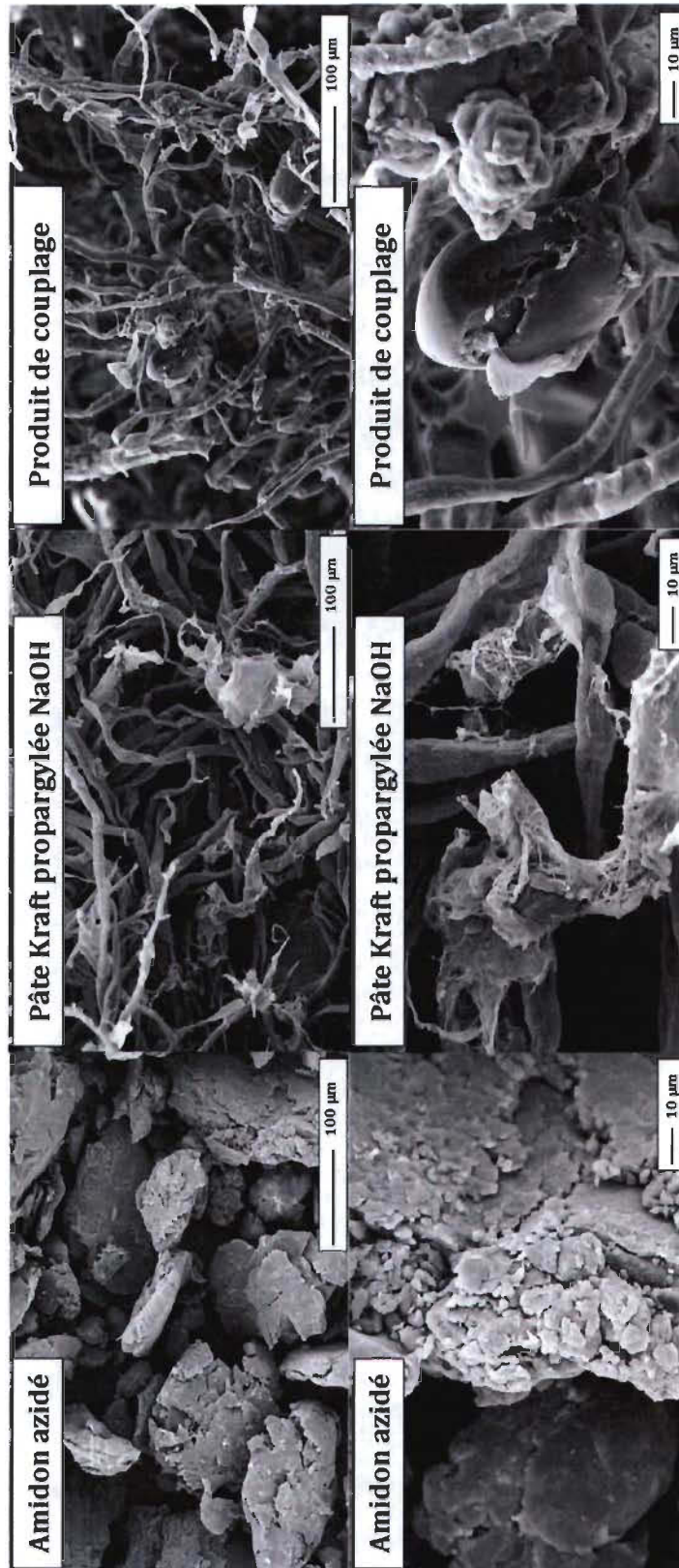


Figure 7-3 : Clichés MEB des fibres Kraft réticulées.

La **figure7-4** représente les clichés obtenus après réaction de réticulation des deux approches de synthèses.

Le couplage entre l'amidon propargylé et la pâte Kraft azidée indique un matériau avec un aspect quasi continu, plus lissé que dans le cas du couplage entre la pâte Kraft propargylée et l'amidon azidé, où les fibres semblent former un réseau enchevêtré.

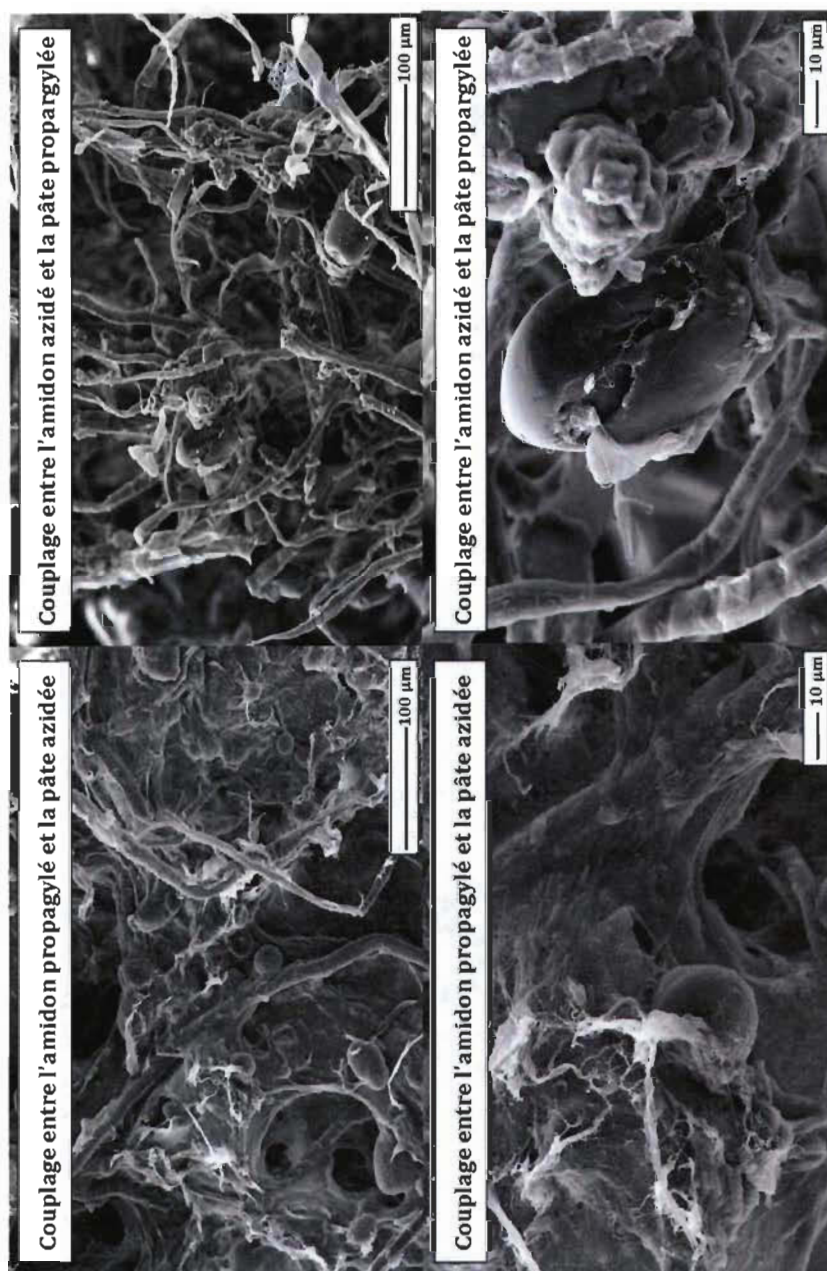


Figure 7-4 : Comparaison des deux couplages de fibres de pâte Kraft.

8 Evaluation des propriétés physiques des fibres et de l'amidon modifiés

8.1 Évaluation des propriétés des feuilles intégrant de la pâte propargylée

Les propriétés optiques et structurales sont représentées sur la **figure 8-1**.

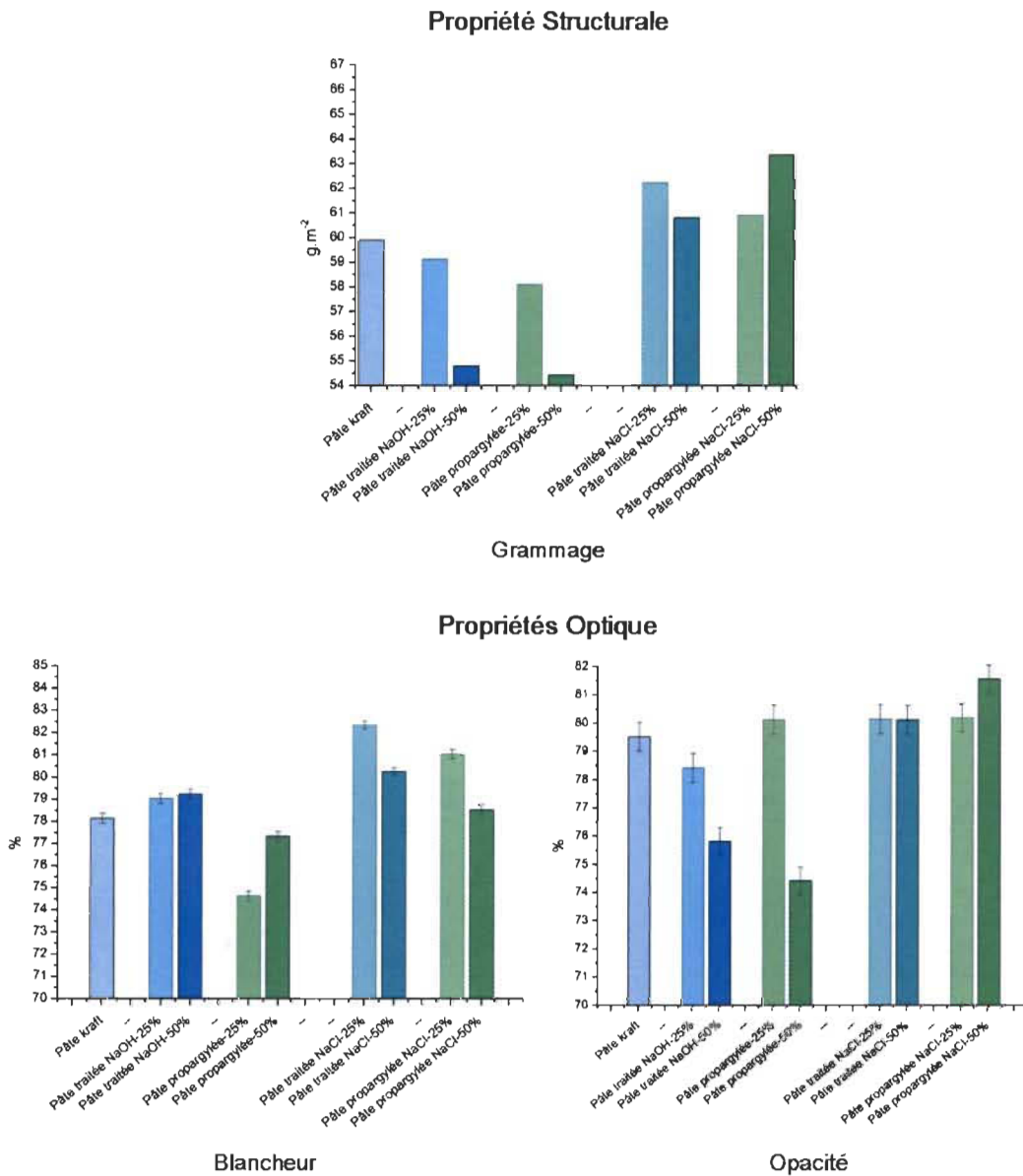


Figure 8-1 : Propriétés structurale et optiques des feuilles intégrant de la pâte azidée couplée à de l'amidon propargylé.

Le grammage des feuilles contenant de la pâte propargylée est similaire à celui des feuilles de pâte Kraft, quel que soit le traitement. Il en va de même pour les propriétés optiques qui évoluent peu après propargylation. Dans le cas de la présence de la pâte Kraft propargylée, on observe pour l'opacité une différence de l'ordre de 6% entre les feuilles en contenant 25% et celles en contenant 50%.

Les propriétés de résistance des feuilles contenant des fibres propargylées représentées dans la **figure 8-2** montrent d'importantes évolutions dans le cas de l'utilisation du système NaOH/H₂O.

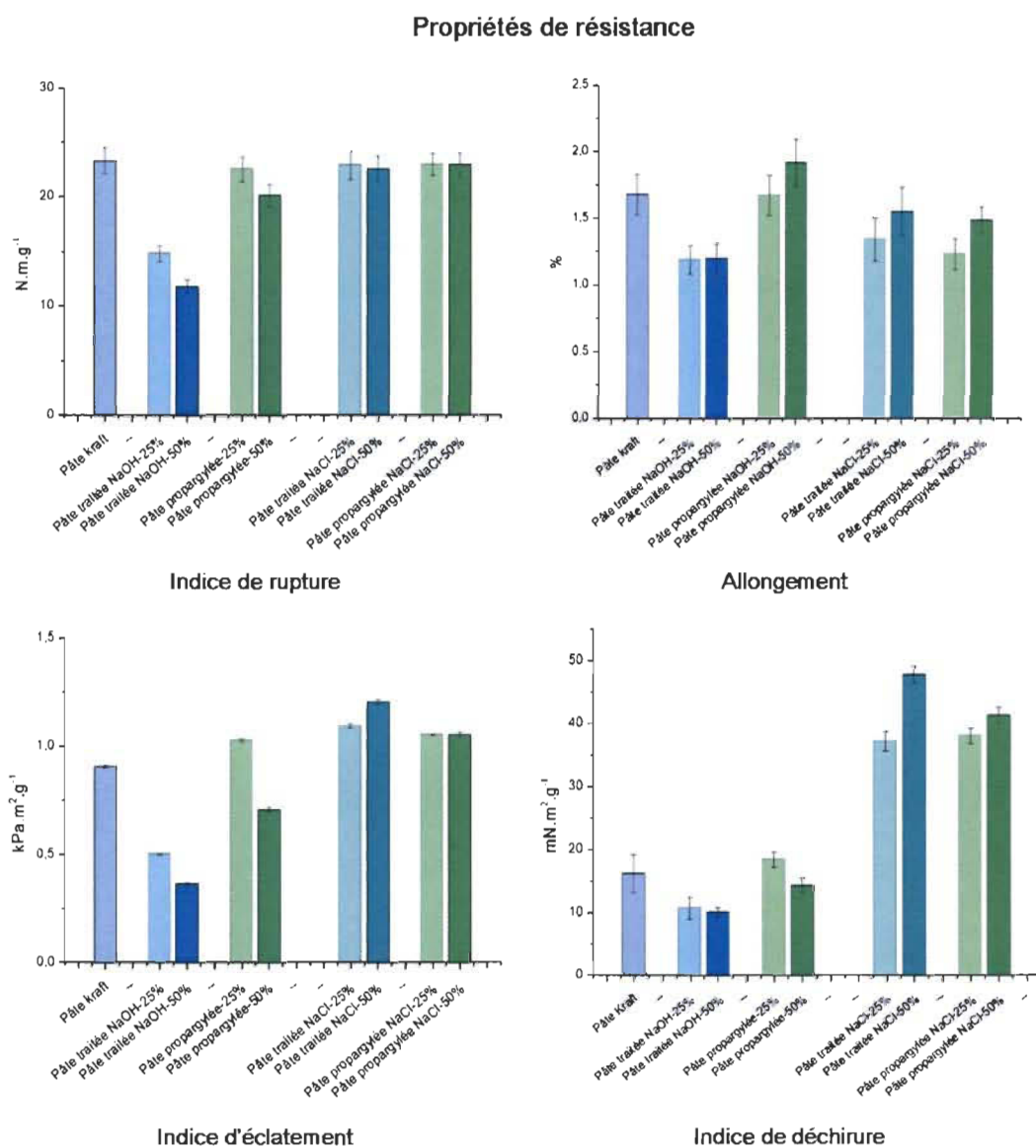


Figure 8-2 : Propriétés de résistance des feuilles intégrant de la pâte propargylée.

En effet, comme nous l'avons vu précédemment le traitement, en milieu basique a pour conséquence de diminuer les propriétés de résistance des fibres. Cependant, quand lors de la tosylation suivi de l'azidation des fibres, ces propriétés continuaient à se dégrader, pour la propargylation, une nette augmentation est observée. Ces valeurs deviennent parfois comparables à des feuilles de pâte Kraft.

En ce qui concerne la propargylation dans le système NaCl/H₂O, ces feuilles possèdent tout comme les feuilles traitées en milieu NaCl, des propriétés de résistance comparables ou supérieures aux feuilles de pâte Kraft. L'indice de déchirure est dans ce cas doublé par rapport aux feuilles de pâte Kraft.

8.2 Évaluation des propriétés des feuilles intégrant de l'amidon tosylé et azidé

Les propriétés structurales et optiques des feuilles contenant de l'amidon tosylé et azidé ne montrent pas d'évolution significative par rapport aux références de pâte Kraft (**Figure 8-3**).

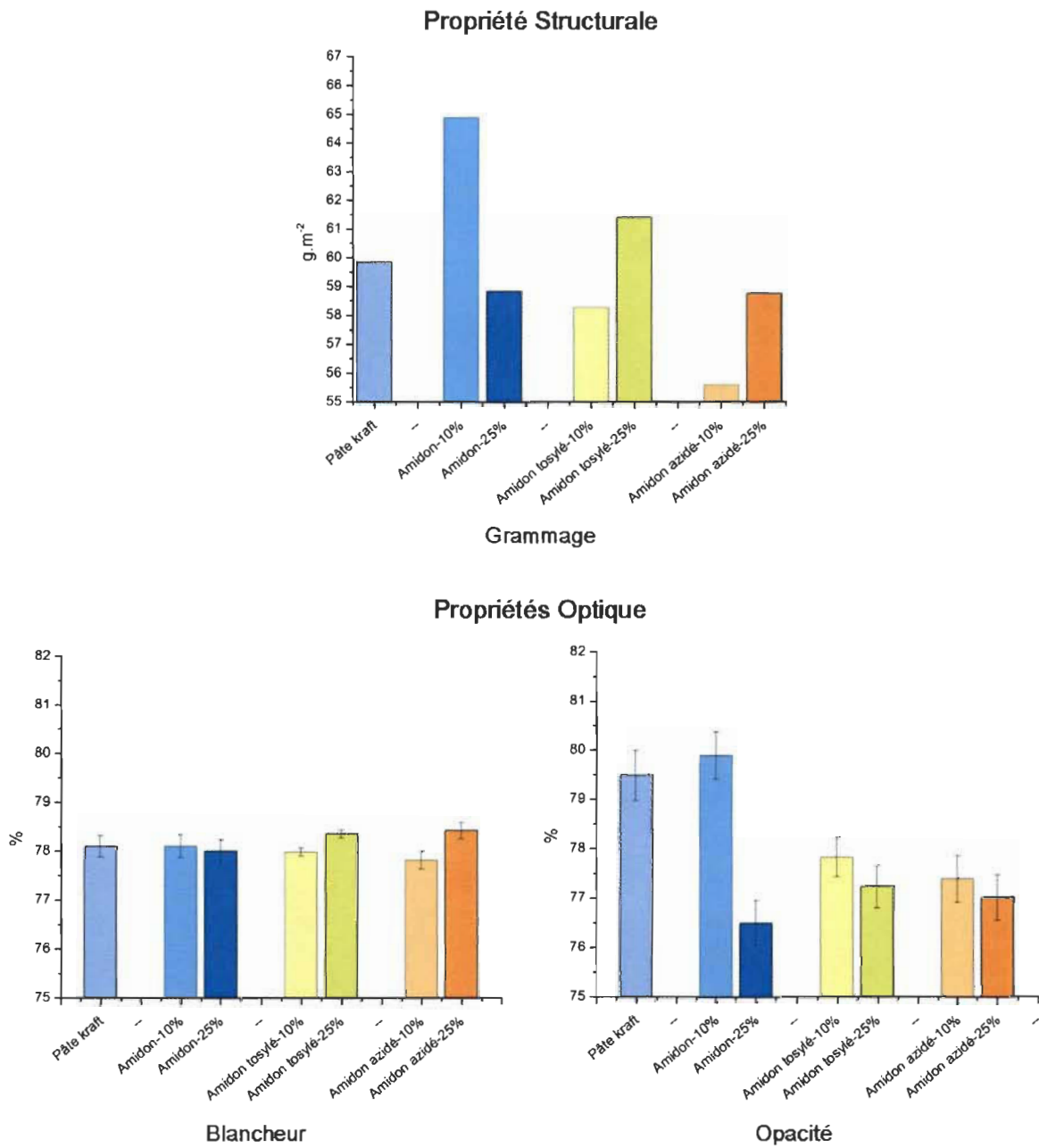


Figure 8-3 : Propriétés structurale et optiques des feuilles intégrant de l'amidon tosylé et azidé.

Les propriétés de résistance de ces feuilles sont représentées sur la **figure 8-4**.

Propriétés de résistance

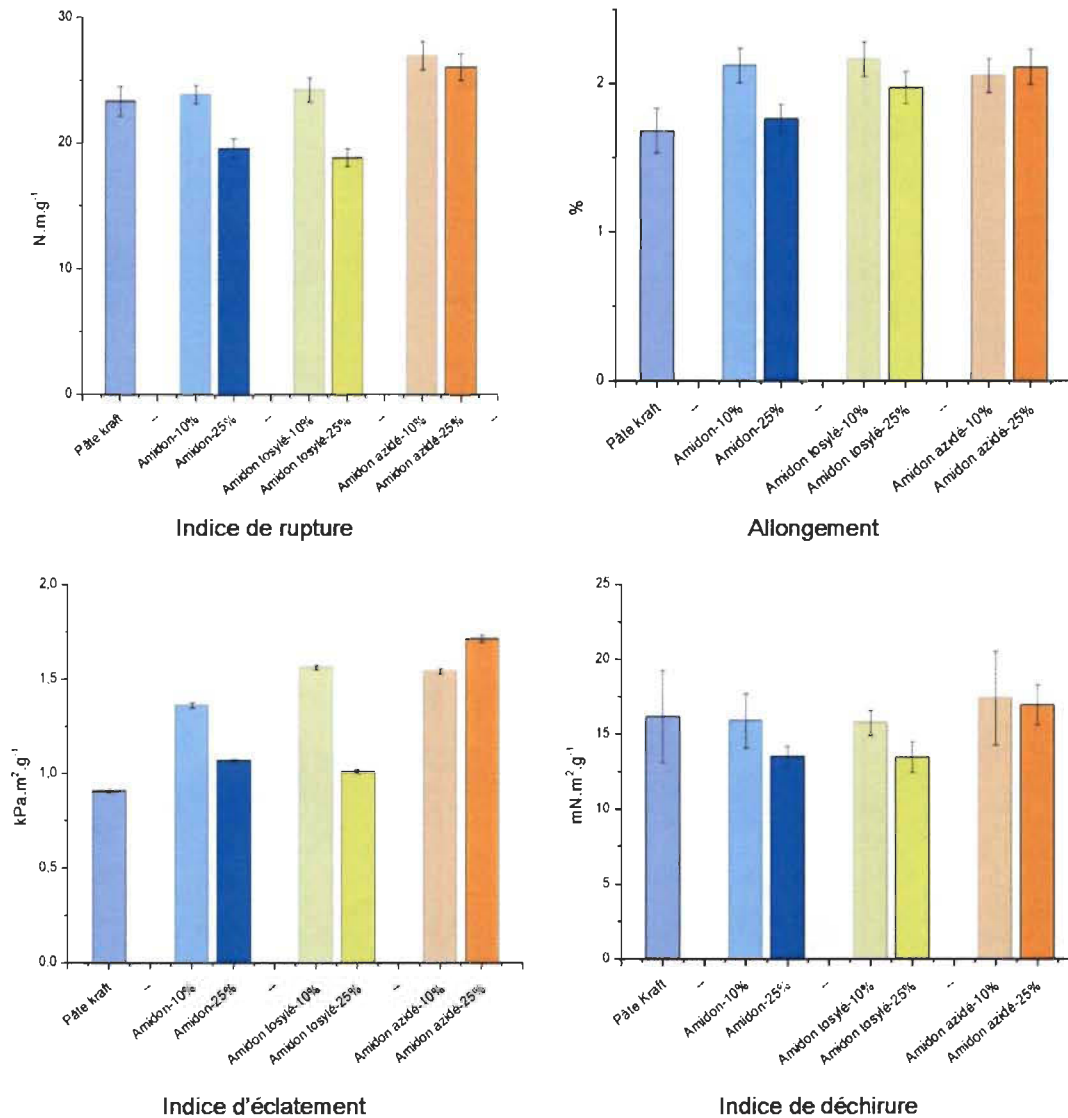


Figure 8-4 : Propriétés de résistance des feuilles intégrant de l'amidon tosylé et azidé.

Les propriétés de résistance des feuilles contenant l'amidon tosylé sont similaires aux feuilles contenant l'amidon non modifié. Par contre les feuilles contenant l'amidon azidé montrent un léger effet bénéfique. Seule la mesure de l'indice d'éclatement indique une nette amélioration des propriétés des feuilles contenant l'amidon, ou l'amidon modifié chimiquement, par rapport aux feuilles de pâte de pâte de Kraft de référence. Ce dernier test étant le plus sensible à l'augmentation des liaisons inter-fibrés.

8.3 Évaluation des propriétés des feuilles intégrant le produit de couplage de la pâte propargylée et de l'amidon azidé

L'évaluation des propriétés structurale et optiques des feuilles intégrant de la pâte propargylée couplée à l'amidon azidé est représentée dans la **figure 8-5**. Les valeurs sont globalement similaires pour les différentes feuilles préparées. Les feuilles contenant la pâte réticulée présentent une blancheur légèrement supérieure et une opacité légèrement inférieure.

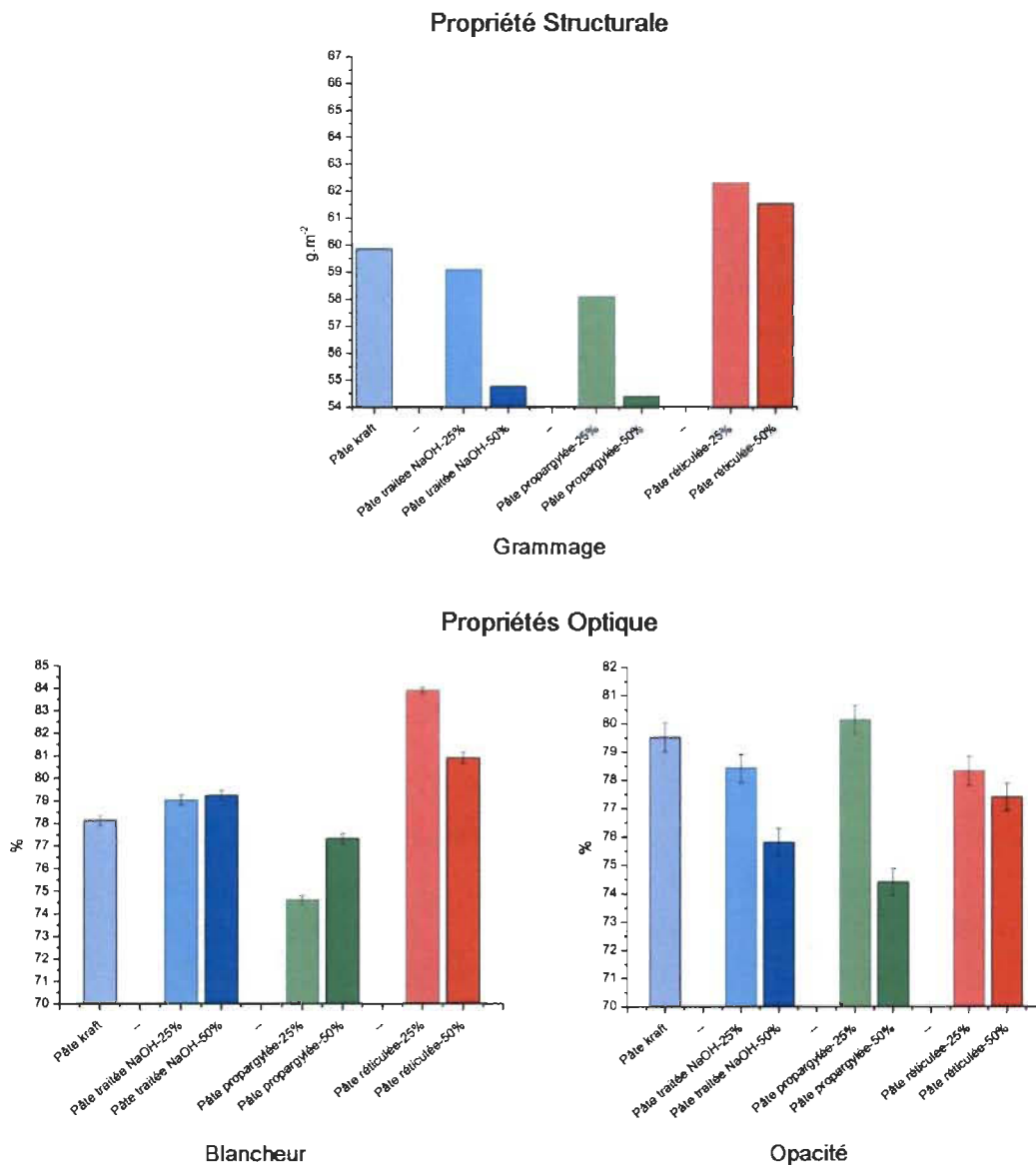


Figure 8-5 : Propriétés structurale et optiques des feuilles intégrant de la pâte propargylée couplée à de l'amidon azidé.

Les propriétés de résistance des feuilles intégrant le produit de couplage de la pâte propargylée à l'amidon azidé sont représentées sur la **figure 8-6**.

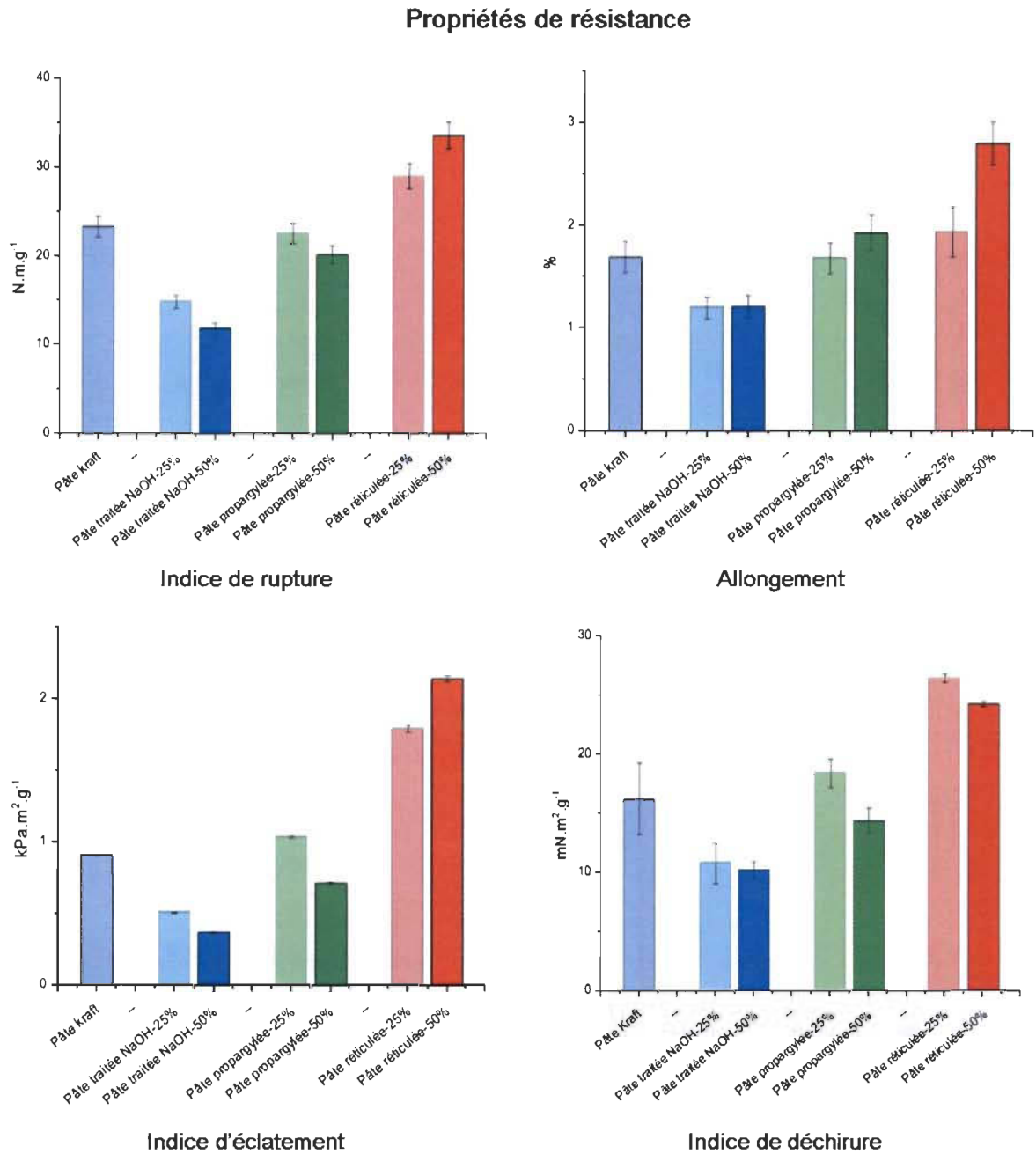


Figure 8-6 : Propriétés de résistance des feuilles intégrant de la pâte propargylée couplée à de l'amidon azidé.

Comparé aux résultats obtenus avec les feuilles de pâte Kraft, les feuilles intégrant 25% de pâte réticulée présentent :

- Une augmentation de l'indice d'éclatement de 98%
- Une augmentation de l'indice de déchirure de 63%
- Une augmentation de l'indice de rupture de 20%
- Une augmentation de l'allongement de 15%

Les feuilles intégrant 50% de pâte réticulée présentent, quant à elles :

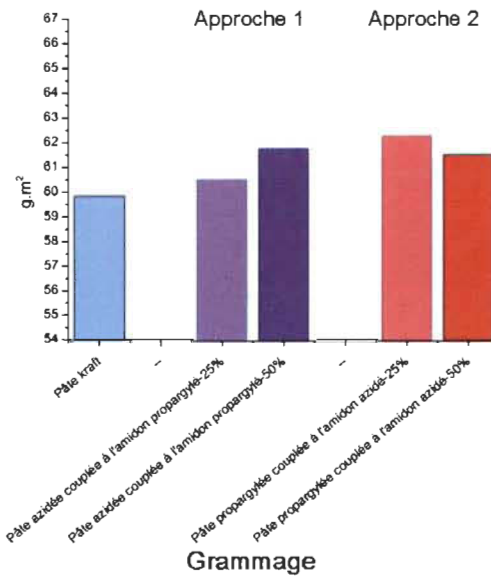
- Une augmentation de l'indice d'éclatement de 136%
- Une augmentation de l'indice de déchirure de 50%
- Une augmentation de l'indice de rupture de 41%
- Une augmentation de l'allongement de 66%

En résumé, l'intégration de 50% de pâte réticulée augmente considérablement la résistance des feuilles. Les indices d'éclatement, de rupture et l'allongement l'indiquent clairement.

8.4 Comparaison des propriétés des feuilles intégrant les pâtes issues des deux approches de synthèses

La comparaison des propriétés physiques des feuilles, contenant les produits de réticulation des deux approches de synthèses, réalisées au cours de ces travaux, débute par la comparaison des valeurs des propriétés structurales et optiques qui, comme nous l'avons détaillé préalablement, restent similaire aux valeurs de références (**Figure 8-7**).

Propriété Structurale



Propriétés Optiques

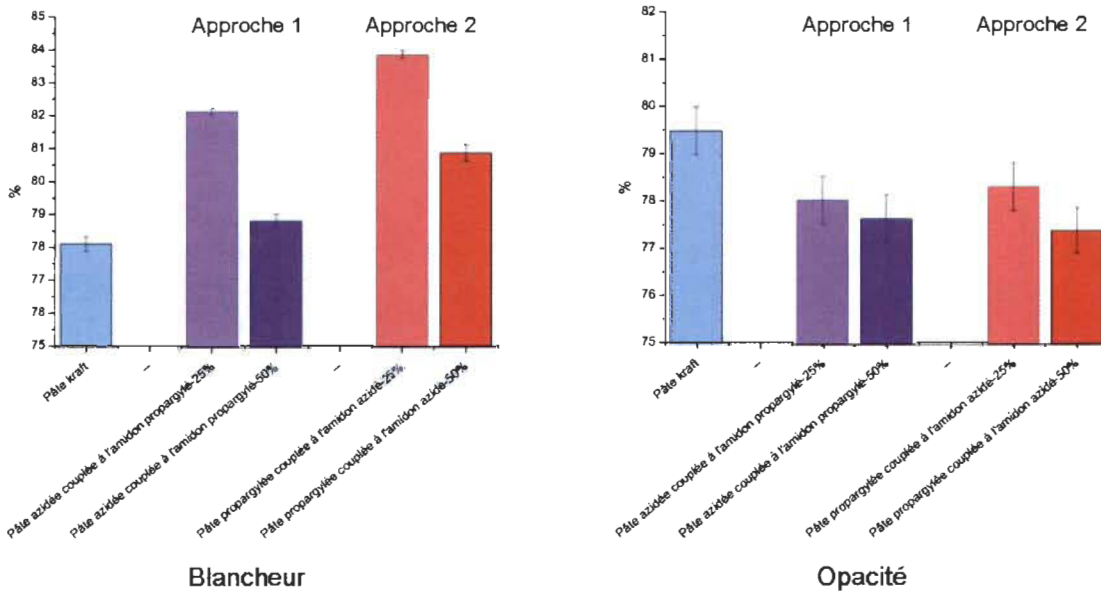


Figure 8-7 : Propriétés structurale et optiques des feuilles intégrant les pâtes issues des deux approches de synthèses.

Les propriétés de résistance sont quant à elles présentées sur la **figure 8-8**.

Propriétés de résistance

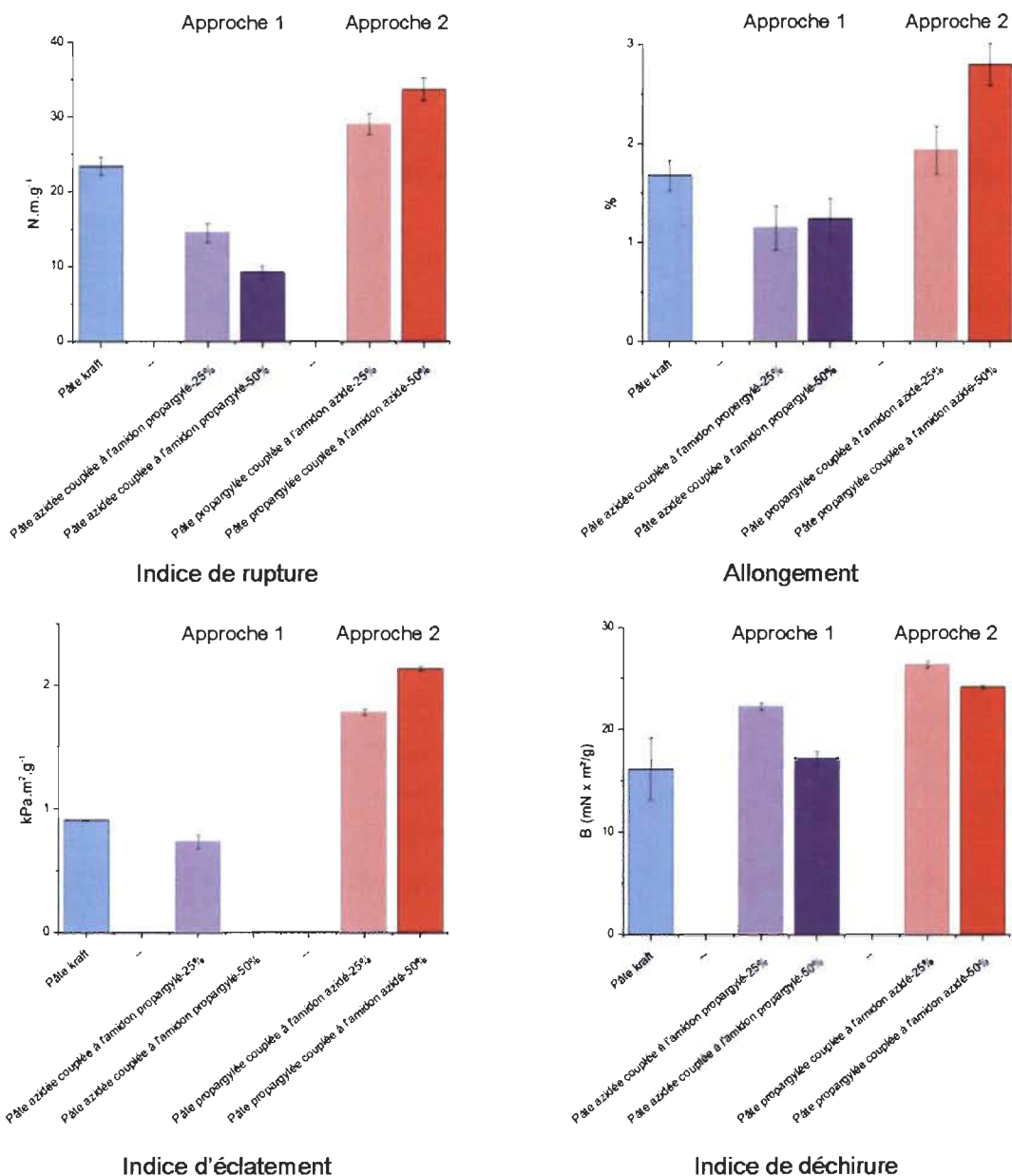


Figure 8-8 : Propriétés de résistance des feuilles intégrant les pâtes issues des deux approches de synthèses.

Ces résultats montrent de manière explicite l'intérêt de la deuxième approche de synthèse qui a consisté à propargyler les fibres de pâte Kraft et à tosyler puis azider l'amidon.

Si l'on compare les résultats obtenus avec les feuilles intégrant les pâtes réticulées de la première approche à ceux des feuilles intégrant les pâtes réticulées de la deuxième. On constate pour les feuilles intégrant 25% de pâte réticulée :

- Une augmentation de l'indice d'éclatement de **150%**
- Une augmentation de l'indice de déchirure de 18%
- Une augmentation de l'indice de rupture de **100%**
- Une augmentation de l'allongement de **68%**

Pour les feuilles intégrant 50% de pâte réticulée :

- Une augmentation de l'indice d'éclatement de **200%** (par rapport aux feuilles contenant 25%. Avec 50%, cet indice est non mesurable)
- Une augmentation de l'indice de déchirure de 41%
- Une augmentation de l'indice de rupture de **264%**
- Une augmentation de l'allongement de **127%**

En résumé, l'intégration de 50% de pâte réticulée augmente considérablement la résistance des feuilles. Les indices d'éclatement, de rupture et l'allongement l'indiquent clairement.

La supériorité des propriétés issues de ces feuilles pourrait s'expliquer par l'utilisation de précurseurs azidés et propargylé, qui intégrés à des feuilles ont présenté des propriétés de résistance égales ou supérieures aux feuilles de pâte Kraft. Dans le cas de la première approche, l'amidon propargylé et les fibres azidées, ont donné des feuilles avec des propriétés de résistance inférieures à celles des feuilles de pâte Kraft.

Ces travaux se poursuivent actuellement par la réticulation de la pâte propargylée, dans le système NaCl/H₂O, et de l'amidon azidé (deuxième approche). Les résultats préliminaires obtenus avec le système NaCl/H₂O laissent présager l'obtention d'un matériau présentant des propriétés physiques plus intéressantes.

9 Conclusion

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la réticulation d'amidon et de fibres lignocellulosiques de la pâte à papier. Cette réticulation permet d'intégrer l'amidon à la pâte tout en formant un réseau tridimensionnel renforcé pouvant conduire à de nouveaux matériaux plus résistants.

Nous avons choisi la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre pour réaliser cette réticulation et avons expérimenté deux approches de synthèse. D'une part l'amidon propargylé a été couplé aux fibres de pâte kraft azidées et d'autre part l'amidon azidé a été couplé aux fibres lignocellulosiques propargylées.

L'étude de faisabilité de la réticulation et sa mise au point ont été réalisées en utilisant la cellulose microcristalline. Cette dernière étant le composant majoritaire des fibres lignocellulosiques, elle a servi de substrat modèle.

Au cours de l'étude de la première approche de synthèse, nous avons mis au point pour la première fois, une méthode de tosylation de la cellulose en milieu aqueux. Les DS obtenus varient entre 0,5 et 1,7, et sont comparable à ceux de la littérature. La tosylcellulose a ensuite été azidée dans le DMF puis couplée à l'amidon préalablement propargylé dans l'eau.

Les réactions de tosylation et d'azidation ont par la suite été transférées sur la pâte Kraft avant de procéder au couplage de celle-ci avec l'amidon propargylé. L'évaluation des propriétés physiques des différentes feuilles intégrant des fibres lignocellulosiques modifiées (tosylées, azidées et réticulées), et de l'amidon propargylé nous a permis de confirmer le couplage.

Dans une seconde approche, cette même réaction de cycloaddition 1-3 dipolaire de Huisgen, a été réalisée entre les fibres papetières propargylées et l'amidon azidé. La réaction de propargylation en milieu aqueux a été étudiée dans un premier temps sur de la cellulose microcristalline, puis transférée sur les fibres lignocellulosiques. Les résultats obtenus dans le cas de la cellulose ont été comparés aux travaux de la littérature. La méthode de propargylation en milieu aqueux que nous avons développée permet d'obtenir des DS (entre 0,76 et 1,4) comparables à ceux obtenus en milieu organique (entre 0,58 et 1,76). De plus ces DS sont obtenus avec des quantités de réactifs inférieurs et dans des temps de réactions réduits. Dans le système NaCl/H₂O, un

degré de substitution proche de l'unité a été obtenu en utilisant seulement 1 équivalent de bromure de propargyle.

Les fibres propargylées ont été couplées à l'amidon qui a été azidé. Les propriétés physiques des différentes feuilles intégrant les fibres lignocellulosiques propargylées, l'amidon modifié (tosylé, azidé) et le matériau obtenu après couplage, ont été évaluées.

Les tests physiques réalisés ont montré que le traitement de la pâte à papier dans un milieu basique conduisait à une nette diminution des propriétés physiques contrairement au traitement de la pâte par la solution de chlorure de sodium. Dans ce cas, et à titre d'exemple, les feuilles contenant 25% ou 50% de pâte ayant subi un simple traitement dans le système NaCl/H₂O, entraîne une augmentation de l'indice de déchirure de 125% à 185%.

La comparaison des propriétés physiques des feuilles, contenant les produits de réticulation des deux approches de synthèses, montrent de manière explicite l'intérêt de la deuxième approche de synthèse et la supériorité des propriétés des feuilles intégrant la pâte réticulée issue de cette approche. Pour les feuilles intégrant 50% de pâte réticulée, on observe une augmentation de 264% de l'indice de rupture, de 41% de l'indice de déchirure, de plus de 200% de l'indice d'éclatement et de 127% pour l'allongement.

Ces travaux se poursuivent actuellement par la réticulation des produits issus des modifications chimiques dans le système NaCl/H₂O selon la deuxième approche de synthèse. Les résultats préliminaires obtenus avec ce système laissent présager l'obtention d'un matériau présentant des propriétés physiques plus intéressantes.

10 Partie expérimentale

10.1 Réactifs et solvants

L'origine des réactifs et solvants utilisés au cours de ce travail est présentée dans les **tableaux 10-1** et **10-2**. Tous ces composés sont utilisés tels quels. La pureté indiquée est la pureté minimale garantie par le fournisseur.

Tableau 10-1 : Solvants utilisés.

Solvants	Pureté	Origine
Diméthylsulfoxyde	99,8%	VWR
Ethanol absolu	99,9%	Carlo Erba
<i>N,N</i> -Diméthylacétamide	99%	Acros Organics
<i>N,N</i> -Diméthylformamide	99,8%	Sigma Aldrich

Tableau 10-2 : Réactifs utilisés.

Réactifs	Pureté	Origine
Amidon de pommes de terre	-	Acros Organics
Ascorbate de sodium	98%	Sigma Aldrich
Azoture de sodium	99,5%	Alfa Aesar
Bromure de propargyle	80% dans le toluène	Alfa Aesar
Cellulose microcristalline 20 µm	-	Sigma Aldrich
Chlorure de lithium	99%	Acros Organics
Chlorure de sodium	99,8%	Sigma Aldrich
Chlorure de tosyle	99%	Alfa Aesar
Hydroxyde de sodium (micropertes)	99%	Acros Organics
Hydruure de sodium	60%, dispersion dans huile minérale	Sigma Aldrich
Sulfate de cuivre pentahydraté	98%	Acros Organics
Triéthylamine	99,5%	Sigma Aldrich

10.2 Analyses

10.2.1 Spectroscopie de RMN

Les spectres de RMN ont été réalisés sur un appareil Bruker DPX-400 avec une fréquence de 400 MHz pour le proton (^1H) et de 100 MHz pour le carbone (^{13}C). Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplage J sont indiquées en Hertz (Hz). Les abréviations utilisées, non précisées au début du manuscrit pour des raisons de clarté, sont : s : singulet ; m : multiplet.

10.2.2 Spectroscopie infraouge

Les spectres IR sont réalisés sur un appareil Perkin Elmer 1000 sur des échantillons des pastilles de KBr contenant 180 mg de KBr et 2.5% en masse du produit à analyser. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} .

10.2.3 Spectrométrie photoélectronique X

La spectrométrie photoélectronique X est une technique d'analyse de surface qui fournit des informations sur la composition élémentaire d'une pastille homogène de l'échantillon analysé et ce sur une profondeur de quelques nanomètres. Un spectromètre Kratos Axis Ultra a été utilisé pour évaluer la concentration atomique présente sur la surface fonctionnalisée à partir de l'intégrale de chaque pic élémentaire. Trois mesures sont réalisées pour chaque échantillon en trois points différents.

10.2.4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour obtenir une image à l'échelle nanométrique de l'apparence de l'échantillon. Les clichés ont été réalisés avec un microscope Jeol JSM-5500, après métallisation de l'échantillon.

10.2.5 Four à microondes

Les irradiations microondes ont été effectuées au moyen d'un four microondes de laboratoire (Milestone, Ethos 1600 Microsynth). La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre à fibre optique (ATC-FO)/Ethos. La durée, la puissance et la température peuvent être ajustées par ordinateur au moyen d'un logiciel de contrôle.

10.2.6 Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées grâce à un goniomètre maison.⁶¹ Le modèle de rayon X a été obtenu avec une radiation Cu $K\alpha_1$ $K\alpha_2$ -filtrée (monochromateur : cristal Si 111) en utilisant un générateur de rayons X Seifert à 35 kV, 35 mA. L'amplitude de scan va de 5° à 40° avec un pas de 0,02°.

10.3 Préparation des feuilles de papier pour les mesures physiques

Au cours de ce projet, la technique utilisée pour la préparation des feuilles est la technique Tappi T 205 sp-02.⁶² Ce protocole de préparation permet de se rapprocher au maximum des conditions d'une machine à papier.

10.3.1 Préparation de la pâte

La pâte à papier est dispersée dans 2L d'eau distillée, pendant un minimum de quatre heures avant la préparation des feuilles.

10.3.2 Désintégration

La pâte bien imbibée d'eau est ensuite mise dans un désintégrateur pendant dix minutes à 1000 rpm (**Figure 10-1**). Celui-ci va désintégrer la pâte afin de préparer une dispersion homogène de fibres. Avant de préparer les feuilles, la siccité* réelle, exprimée en g/L est calculée.



Figure 10-1 : Désintégrateur.

*siccité : inverse de l'humidité

⁶¹ (a) Medhioub H., Zerrouki C., Fourati N., Smaoui H., Guermazi H., Bonnet J.J., *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, 043509. (b) Zerrouki C., Chassevent M., Fourati N., Tollens E., Bonnet J.J., *J. Phys. IV*, **2004**, *118*, 149-155.

⁶² Forming handsheet for physical tests of pulp, T-205 sp 02.

10.3.3 Préparation de la feuille à l'aide de la formette

Afin d'avoir des feuilles de 1,2 g, la quantité de solution nécessaire est mesurée en fonction de la siccité. On remplit la formette d'eau distillée sur 10 cm environ, la pâte est versée, puis le remplissage est réalisé avec de l'eau déminéralisée (**Figure 10-2**). La dispersion est homogénéisée grâce à l'outil prévu à cet effet, puis l'eau est drainée afin qu'il ne reste sur la toile que la feuille humide. Deux papiers buvards sont mis sur la feuille humide, puis une plaque métallique est disposée sur ceux-ci. On passe un rouleau sur la plaque afin d'expulser en partie l'eau de la feuille permettant à celle-ci de se détacher de la toile et de se coller sur le premier papier buvard. Le deuxième buvard est jeté.



Figure 10-2 : Formette anglaise.

10.3.4 Passage à la presse

Les feuilles sont ensuite passées à la presse afin d'enlever le maximum d'eau pour faciliter leur séchage (**Figure 10-3**). Chaque papier buvard sur lequel est collée la feuille, est mis entre un buvard sec et une plaque métallique (placée du côté de la feuille). Un premier pressage de 5 minutes à une pression de 50 psi est effectué. Les buvards humides sont enlevés, la feuille de papier est transposée du buvard sur la plaque métallique puis remise avec un nouveau buvard sec pour un second pressage à une pression de 50 psi également, pendant 2 minutes.



Figure 10-3 : Presse pneumatique.

Les feuilles ainsi préparées sont mises sur des supports afin de les maintenir plates. Elles sont ensuite séchées dans une pièce à humidité contrôlée (50% d'humidité relative à 23 °C).

10.4 Tests papetiers

Différents tests papetiers ont été réalisés afin d'analyser les propriétés optiques et physiques des feuilles contenant la pâte modifiée.

10.4.1 Tests optiques

Les tests de blancheur et d'opacité ont été réalisés sur 5 feuilles de chaque série et sur l'ensemble de la feuille. Les tests sont non destructifs, et donc réalisés avant les tests physiques.

10.4.1.1 Test de blancheur

La blancheur est définie comme étant l'aptitude du papier à réémettre la lumière reçue. Elle correspond à la mesure de la réflectance (proportion de lumière incidente réfléchi par la surface) de la lumière bleue (457 nm) sur un échantillon d'opacité infinie (pile de feuilles). La blancheur de référence est celle de l'oxyde de magnésium dont le niveau de blancheur est considéré de 100%.

La blancheur est déterminée selon les normes ISO. La norme ISO-2470 pour la blancheur du papier utilise un pourcentage comme unité. Plus le pourcentage est élevé, plus le papier est blanc. Les tests de blancheur ont été réalisés selon la technique TAPPI T 452 om-98 avec un Technibrite de la marque Technidyne.

10.4.1.2 Test d'opacité

L'opacité est l'une des propriétés du papier, opposée à la transparence. Cette propriété est importante pour les papiers de faible grammage. Elle correspond au rapport de la réflectance mesurée à la longueur d'onde de 572 nm d'une feuille seule placée sur un support noir par rapport à la réflectance d'un papier d'opacité infinie (pile de feuilles). Le test d'opacité (non destructif) a été réalisé avec un Technibrite de marque Technidyne selon la technique TAPPI T 425 om-01.

10.4.2 Tests de résistances

Les 5 feuilles de chaque série précédemment utilisées pour les tests optiques sont réutilisées pour les tests physiques et chacune d'entre elles est découpée comme suit : une moitié pour le test de résistance à l'éclatement, une bande de 10 cm sur 1,5 cm pour le test de rupture. Une bande de 12,7 x 2,54 cm est découpée pour le test de cohésion interne.

10.4.2.1 Test de résistance à l'éclatement

La résistance à l'éclatement est la pression maximale à laquelle un papier peut résister sans se briser lorsqu'une pression perpendiculaire au plan est appliquée sur l'échantillon. Elle est exprimée en kiloPascal (kPa).



Figure 10-4 : Eclatomètre.

Les feuilles sont maintenues sur un support sous lesquelles une membrane va gonfler contre le papier jusqu'à ce qu'il éclate (**Figure 10-4**). L'indice d'éclatement permet de relier la résistance à l'éclatement par rapport au grammage de l'échantillon. Cet indice est exprimé en kiloPascal mètre carré par gramme ($\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$).

Les mesures ont été faites à deux endroits différents sur chaque moitié de feuilles à l'aide d'un éclatomètre de type Mullen selon la technique TAPPI T 403 om-97.

10.4.2.2 Test de rupture et d'allongement

Ce test permet de mesurer la résistance à la traction du papier. Les tests ont été réalisés avec un appareil Instron 4201 selon la technique TAPPI T 494 om-01 (**Figure 10-5**).



Figure 10-5 : Instron 4201.

Chaque bande de 10 cm sur 1,5 cm préalablement découpée est bloquée dans les petits étaux de l'appareil puis celui-ci va étirer la bande jusqu'à sa rupture.

La longueur de rupture, exprimée en km, est la longueur limite au-delà de laquelle une bande de papier suspendue se rompt sous son propre poids. L'indice de rupture exprimé en N.m/g représente la force exercée sur la feuille par la longueur de papier équivalente à la longueur de rupture.

10.4.2.3 Test de déchirure

Ce test est réalisé selon la méthode TAPPI T 414om-98 à l'aide de l'Elmendorf Tearing Tester Thwing-Albert (**Figure 10-6**). Les 4 bandes de 12,7 x 2,54 cm sont mises en place dans l'appareil et prédécoupées, le balancier est ensuite relâché et la force nécessaire à la déchirure des 4 bandes est mesurée et ramenée à celle nécessaire pour déchirer une bande. L'indice de déchirure est ensuite calculé en fonction du grammage et exprimé en mN . m²/g.



Figure 10-6: Elmendorf Tearing Tester Thwing-Albert.

11 Synthèses

Les modes opératoires donnés sont des modes opératoires généraux utilisant les conditions réactionnelles donnant les résultats les plus représentatifs.

11.1 Préparation des solutions de cellulose

11.1.1 Avec le système DMAc/LiCl

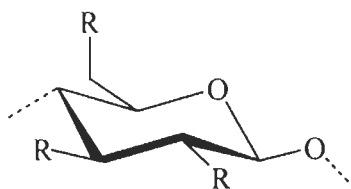
30 g de cellulose sont prétraités par échange de solvants. Ils sont immergés tout d'abord dans 100 mL de méthanol pendant 30 minutes sous agitation, puis après filtration, dans du DMAc (100 mL) pendant 30 minutes avant d'être filtrés à nouveau. Parallèlement, 105 g de chlorure de lithium sont dissous dans 1,5 L de DMAc à 80 °C (30 minutes). La cellulose prétraitée est alors ajoutée au mélange DMAc/LiCl, et dissoute à 70 °C pendant 4 h.

11.1.2 Avec les systèmes NaOH/H₂O et NaCl/H₂O

10 g de cellulose microcristalline sont introduits dans 269 mL d'eau distillée contenant 25 g de soude dissoute. Après agitation pour disperser la cellulose, la solution est placée au congélateur jusqu'à congélation totale. Elle est ensuite décongelée à TA formant un gel. Après ajout de 205 mL d'eau, et agitation, on obtient une solution limpide de cellulose à 5% de soude.

De la même manière, en remplaçant les 25 g de soude par 17 g de chlorure de sodium, et après décongélation et dilution, on obtient une suspension de cellulose dans une solution aqueuse de NaCl à 3,6%.

11.2 Préparation de la cellulose tosylée



R = -OTs
ou R = -OH

Méthode A : DMAc/LiCl

41,2 mL de triéthylamine (297,6 mmol, 12 éq.) sont ajoutées à 200 mL d'une solution de 4 g de cellulose microcristalline (24,8 mmol d'UAG) dissoute dans le DMAc en présence de LiCl, à 0 °C. 28,36 g de chlorure de tosyle (148,8 mmol, 6 éq.) dissous dans 100 mL de DMAc sont additionnés goutte à goutte au mélange. Après 24 h, sous agitation à 6 °C, le mélange est précipité dans 1 L d'eau distillée et le précipité est filtré sur fritté et lavé avec 1 L d'eau chaude puis 500 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre marron est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 9,44 g ; Rendement massique : 236% ; DS = 2,28

IR (cm⁻¹) : 3524 (OH), 1365 (SO₂), 1170 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 27,13%), 285,00 (C_{1s}, 64,60%), 169,00 (S_{2p}, 6,62%).

RMN ¹H DMSO-*d*₆ (δ ppm) : 7,8 (s, 2 H, H-3,5_{aryle}), 7,4 (s, 2 H, H-2,6_{aryle}), 6,2 - 2,6 (m, 2,79 H, UAG), 2,4 (s, 3 H, CH₃_{aryle}).

Méthode B : H₂O/NaOH

104 mL de triéthylamine (744 mmol, 12 éq.) sont ajoutées à 475 mL d'une solution sodique de cellulose (10 g, 62 mmol d'UAG) auxquels sont additionnés 142,8 g de chlorure de tosyle (744 mmol, 12 éq.). Après 24 h, sous agitation à température ambiante, le mélange est précipité dans 500 mL d'un mélange eau/éthanol (V/V) et le précipité est filtré sur fritté et lavé avec 500 mL d'eau chaude et 500 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 25,80 g ; Rendement massique : 258% ; DS = 1,72

IR (cm⁻¹) : 3445 (OH), 1362 (SO₂), 1170 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 29,48%), 285,00 (C_{1s}, 64,43%), 169,00 (S_{2p}, 6,09%).

Méthode C : H₂O/NaCl

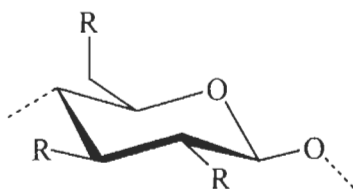
20,8 mL de triéthylamine (148,8 mmol, 12 éq.) sont ajoutées à 95 mL d'une solution saline (NaCl 3,6%) de cellulose (2 g, 12,4 mmol d'UAG) auxquels sont additionés 28,56 g de chlorure de tosyle (148,8 mmol, 12 éq.). Après 24 h, sous agitation à température ambiante, le mélange est précipité dans 100 mL d'un mélange eau/éthanol (V/V) et le précipité est filtré sur fritté et lavé avec 100 mL d'eau chaude et 100 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 2,50 g ; Rendement massique : 125% ; DS = 0,81

IR (cm⁻¹) : 3445 (OH), 1362 (SO₂), 1170 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 32,03%), 285,00 (C_{1s}, 63,31%), 169,00 (S_{2p}, 4,19%).

11.3 Préparation de la cellulose azidée



R = $-N_3$
ou R = $-OTs$
ou R = $-OH$

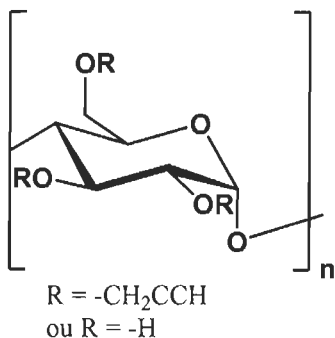
11,02 g d'azoture de sodium (170 mmol, 10 éq./Ts) sont ajoutés à 4 g de tosylcellulose (DS 1,72) dissoute dans 150 mL de DMF. La réaction est activée par irradiations microondes, 10 x 1' (300 W, 100 °C). Après refroidissement, le mélange est précipité dans 150 mL d'eau distillée, filtré sur fritté et le précipité est lavé avec 150 mL d'eau chaude et 150 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre beige est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 3,20 g ; Rendement massique : 80% ; $DS_{Ts} = 1,4$; $DS_{N_3} = 0,4$

IR (cm^{-1}) : 3501 (OH), 2105 (N_3), 1374 (SO_2), 1170 (SO_2).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s} , 27,05%), 399,00 (N_{1s} , 4,03%), 285,00 (C_{1s} , 63,06%), 169,00 (S_{2p} , 5,85%).

11.4 Préparation de l'amidon propargylé



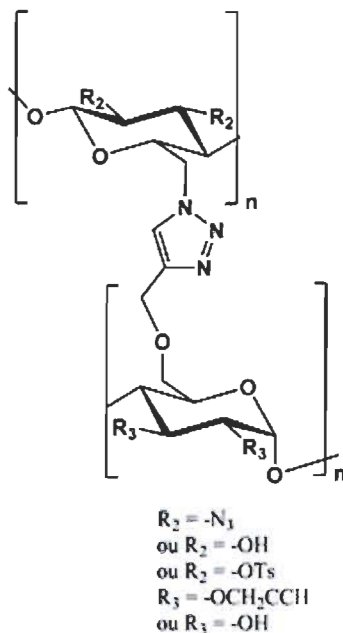
8 g d'amidon (49,6 mmol d'UAG) sont dispersés dans 700 mL d'eau. On ajoute ensuite 8,93 g de soude (223,2 mmol, 4,5 éq.) et 26,7 mL de bromure de propargyle (248 mmol, 5 éq.). La réaction est placée sous agitation magnétique, à température ambiante. Après 72h, le mélange réactionnel est précipité dans 700 mL d'un mélange eau/éthanol (25/75 ; V/V), filtré sur fritté, lavé avec 700 mL d'eau puis 700 mL d'éthanol. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché à l'étuve à 40 °C.

Masse : 9,28 g ; Rendement massique : 116% ; DS = 2,20

IR (cm^{-1}) : 3504 (OH), 3250 (OH), 2120 (CEC).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s} , 27,36%), 399,00 (N_{1s} , 0,53%), 285,00 (C_{1s} , 69,87%).

11.5 Préparation du produit de couplage entre l'amidon propargylé et la cellulose azidée



800 mg d'azidodésoxycellulose ($DS_{N_3} = 0,4$) et 1,2 g d'amidon propargylé ($DS = 2,2$) sont dispersés dans 60 mL de DMSO. 50 mg de sulfate de cuivre pentahydraté (0,20 mmol.) dissous dans 5 mL d'eau et 80 mg d'ascorbate de sodium (0,4 mmol.) dissous dans 5 mL d'eau sont ensuite ajoutés. La réaction est placée sous agitation magnétique à température ambiante pendant 7 jours. Le mélange est précipité dans 100 mL d'eau distillée. Le précipité est filtré sur fritté, lavé avec 80 mL d'eau chaude puis 60 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre verte est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 1,66 g ; Rendement massique : 83%

IR (cm^{-1}) : 3468 (OH), 3288 (OH), 2112 ($N_3/C\equiv C$), 1363 (SO_2), 1170 (SO_2).

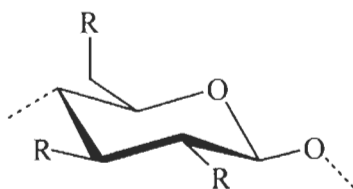
XPS (eV) : 531,00 (O_{1s} , 29,43%), 399,00 (N_{1s} , 1,57%), 285,00 (C_{1s} , 64,96%), 169,00 (S_{2p} , 1,92%).

11.6 Préparation des solutions de pâtes Kraft

10 g de pâte Kraft sont introduits dans 269 mL d'eau distillée contenant 25 g de soude dissoute. Après agitation pour disperser la pâte, la dispersion est placée au congélateur jusqu'à congélation totale. Elle est ensuite décongelée à TA. Suite à l'ajout de 205 mL d'eau et agitation, on obtient une dispersion de pâte Kraft dans une solution aqueuse de NaOH à 5%.

De la même manière, en remplaçant les 25 g de soude par 17 g de chlorure de sodium, et après décongélation et dilution, on obtient une dispersion de pâte Kraft dans une solution aqueuse de NaCl à 3,6%.

11.7 Préparation de la pâte Kraft tosylée



R = -OTs
ou R = -OH

Méthode A : H₂O/NaOH

104 mL de triéthylamine (744 mol, 6 éq.) sont ajoutées à 945 mL d'une dispersion sodique (5% NaOH) de pâte kraft (20 g, \approx 124 mmol d'UAG) auxquels sont additionnés 142,2 g de chlorure de tosyle (744 mol, 6 éq.). Après 96 h, sous agitation mécanique à température ambiante, le mélange est dilué dans 2 L d'eau distillée et les fibres sont filtrées sur Büchner sans filtre et lavées avec 2 L d'eau chaude puis 1,5 L d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres blanches est ensuite séché au dessiccateur.

Masse : 20,99 g ; Rendement massique : 105% ; DS = 0,6

IR (cm⁻¹) : 3510 (OH), 1362 (SO₂), 1168 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 34,37%), 285,00 (C_{1s}, 62,16%), 169,00 (S_{2p}, 3,47%).

Méthode B : H₂O/NaCl

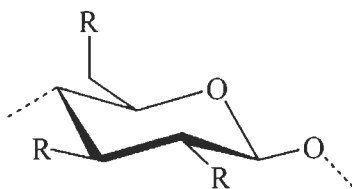
520 mL de triéthylamine (3,72 mol, 6 éq.) sont ajoutées à 4,75 L d'une dispersion saline (3,6% NaCl) de pâte kraft (100 g, \approx 620 mmol d'UAG) auxquels sont additionnés 711 g (3,72 mol, 6 éq.) de chlorure de tosyle. Après 96 h, sous agitation mécanique à température ambiante, le mélange est dilué dans 5 L d'eau distillée et les fibres sont filtrées sur Büchner sans filtre et lavées avec 3 x 5 L d'eau chaude puis 5 L d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres blanches est ensuite séché au dessiccateur.

Masse : 121 g ; Rendement massique : 111% ; DS = 0,35

IR (cm⁻¹) : 3510 (OH), 1362 (SO₂), 1169 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 36,37%), 285,00 (C_{1s}, 60,90%), 169,00 (S_{2p}, 2,29%).

11.8 Préparation de la pâte Kraft azidée



R = -N₃
ou R = -OTs
ou R = -OH

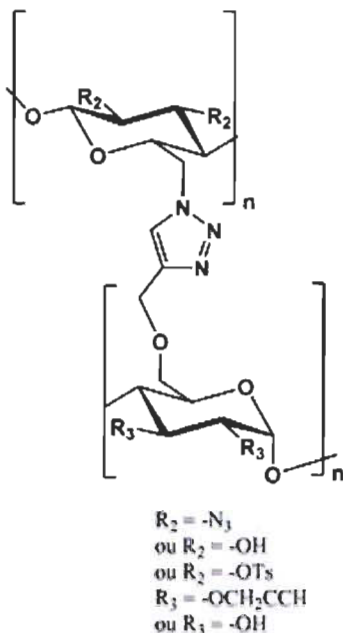
16,93 g d'azoture de sodium (260,4 mol, 7 éq./Ts) sont ajoutés à 10 g de pâte kraft tosylée (DS 0,60) dispersée dans 400 mL de DMF. La réaction est placée sous agitation mécanique, à 75 °C pendant 7 jours. Après refroidissement, le mélange est dilué dans 1 L d'eau distillée, et les fibres sont filtrées sur Büchner sans filtre et lavées avec 1 L d'eau chaude puis 1 L d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres légèrement coloré est ensuite séché au dessiccateur.

Masse : 9,18 g ; Rendement massique : 92% ; DS_{Ts} = 0,25 ; DS_{N₃} = 0,15

IR (cm⁻¹) : 3445 (OH), 2106 (N₃), 1371 (SO₂), 1169 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 33,04%), 399,00 (N_{1s}, 3,18%), 285,00 (C_{1s}, 61,94%), 169,00 (S_{2p}, 1,74%).

11.9 Préparation du produit de couplage entre l'amidon propargylé et la pâte Kraft azidée



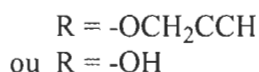
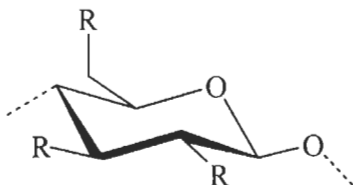
5 g de pâte Kraft azidé ($DS_{N_3} = 0,15$) et 5,28 g d'amidon propargylé ($DS = 0,52$) sont dispersés dans 150 mL d'eau distillée. 92 mg de sulfate de cuivre pentahydraté (0,37 mmol) dissous dans 5 mL d'eau et 148 mg d'ascorbate de sodium (0,75 mmol) dissouts dans 5 mL d'eau sont ensuite ajoutés. La réaction est placée sous agitation mécanique à température ambiante pendant 7 jours. Le mélange est dilué dans 150 mL d'eau distillée, puis filtré sur Büchner sans filtre, lavé avec 150 mL d'eau chaude puis 150 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres légèrement grises est ensuite séché au dessiccateur.

Masse : 6,06 g ; Rendement massique : 59%

IR (cm^{-1}) : 3468 (OH), 3288 (OH), 2110 ($N_3/C\equiv C$), 1363 (SO_2), 1169 (SO_2).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s} , 35,85%), 399,00 (N_{1s} , 1,83%), 285,00 (C_{1s} , 61,50%), 169,00 (S_{2p} , 0,72%).

11.10 Préparation de la cellulose propargylée



Méthode A : DMAc/LiCl et NaH à température ambiante

3,72 g d'hydrure de sodium (62 mmol, 5 éq.) sont ajoutés à 100 mL d'une solution de cellulose microcristalline (2 g, 12,4 mmol d'UAG) dissoute dans le DMAc en présence de LiCl. Puis 6,68 mL de bromure de propargyle (62 mmol, 5 éq.) sont ajoutés au mélange après 4 heures. Après 7 jours, sous agitation à température ambiante, 50 mL d'eau sont ajoutés lentement afin de neutraliser l'excès d'hydrure. Le mélange est ensuite précipité dans 300 mL d'eau distillée, filtré sur fritté et lavé avec 300 mL d'eau chaude puis 150 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre marron est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 900 mg ; Rendement massique : 45% ; DS = 0,18

IR (cm^{-1}) : 3460 (OH), 3291 (OH), 2119 (C≡C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s} , 43,34%), 285,00 (C_{1s} , 56,66%).

Méthode B : DMAc/LiCl et NaH par activation microonde

1,86 g d'hydrure de sodium (31 mmol, 5 éq.) sont ajoutés à 50 mL d'une solution de cellulose microcristalline (1 g, 6,2 mmol d'UAG) dissoute dans le DMAc en présence de LiCl. La réaction est activée par irradiations microondes, 2 x 1', 300 W, 75 °C, puis 3,34 mL de bromure de propargyle (31 mmol, 5 éq.) sont ajoutés. La réaction est activée à nouveau par irradiations microondes, 8 x 1'. Après refroidissement, 25 mL d'eau sont ajoutés lentement afin de neutraliser l'excès d'hydrure. Le mélange est ensuite précipité dans 150 mL d'eau distillée, filtré sur fritté et lavé avec 150 mL d'eau chaude puis 150 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre marron est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 825 mg ; Rendement massique : 82% ; DS = 0,45

IR (cm⁻¹) : 3462 (OH), 2116 (C≡C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 39,37%), 285,00 (C_{1s}, 57,97%).

Méthode C : DMAc/LiCl et NaOH par activation microonde

1,12 g d'hydroxyde de sodium (27,9 mmol, 4,5 éq.) finement broyés sont ajoutés à 50 mL d'une solution de cellulose microcristalline (1 g, 6,2 mmol d'UAG) dissoute dans le DMAc en présence de LiCl. La réaction est activée par irradiations microondes, 1', 300 W, 130 °C, puis 3,34 mL de bromure de propargyle (31 mmol, 5 éq.) sont ajoutés. La réaction est activée à nouveau par irradiations microondes, 10 x 1'. Après refroidissement, le mélange est précipité dans 150 mL d'eau distillée, filtré sur fritté et lavé avec 150 mL d'eau chaude puis 150 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre marron est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 750 mg ; Rendement massique : 75% ; DS = 0,44

IR (cm⁻¹) : 3503 (OH), 2127 (C≡C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 40,47%), 285,00 (C_{1s}, 59,54%).

Méthode D : H₂O/NaOH à température ambiante

6,68 mL de bromure de propargyle (62 mmol, 5 éq.) sont ajoutés à 95 mL d'une solution sodique (5% NaOH) de cellulose (2 g, 12,4 mmol d'UAG). La réaction est placée sous agitation magnétique, à température ambiante. Après 20 h, le mélange est précipité dans 100 mL d'eau distillée, filtré sur fritté, lavé avec 100 mL d'eau chaude puis 50 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 1,80 g ; Rendement massique : 90% ; DS = 1,34

IR (cm⁻¹) : 3504 (OH), 3250 (OH), 2120 (C≡C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 31,30%), 285,00 (C_{1s}, 62,79%).

Méthode E : H₂O/NaOH par activation microonde

Le même mélange réactionnel que celui de la méthode D est cette fois-ci activé par irradiations microonde pendant 16 minutes, à une puissance de 200 W et une température maximale de 75 °C. Après refroidissement le milieu réactionnel subi le

même traitement que pour la méthode D. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 1,83 g ; Rendement massique : 91% ; DS = 1,36

IR (cm⁻¹) : 3460 (OH), 3290 (OH), 2116 (C=C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 31,96%), 285,00 (C_{1s}, 64,44%).

Méthode F : H₂O/NaOH par chauffage classique

Le même mélange réactionnel que celui de la méthode D est préparé et placé dans un bain d'huile réglé à 75 °C pendant 13 minutes. Après refroidissement le milieu réactionnel subi le même traitement que pour la méthode D. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 1,76 g ; Rendement massique : 88% ; DS = 0,47

IR (cm⁻¹) : 3471 (OH), 2117 (C=C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 39,82 %), 285,00 (C_{1s}, 59,13%).

Méthode G : H₂O/NaCl à température ambiante

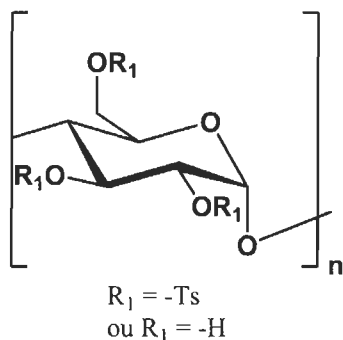
6,68 mL de bromure de propargyle (62 mmol, 5 éq.) sont ajoutés à 95 mL d'une solution saline (3,6% NaCl) de cellulose (2 g, 12,4 mmol d'UAG). La réaction est placée sous agitation magnétique, à température ambiante. Après 24 h, le mélange réactionnel est précipité dans 100 mL d'eau distillée, filtré sur fritté, lavé avec 100 mL d'eau chaude puis 50 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 1,44 g ; Rendement massique : 72% ; DS = 0,76

IR (cm⁻¹) : 3504 (OH), 3250 (OH), 2120 (C=C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 37,43%), 285,00 (C_{1s}, 62,00%).

11.11 Préparation de l'amidon tosylé



Méthode A : H₂O/NaOH à température ambiante

1 g d'amidon (6,2 mmol d'UAG) est dispersé dans 25 mL d'eau. On ajoute ensuite 1,25 g de soude (31,2 mmol, 5 éq.), 2,36 g de chlorure de tosyle (12,4 mmol, 2 éq.) et 2,96 mL de triéthylamine (21,39 mmol, 3,45 éq.). La réaction est placée sous agitation magnétique, à température ambiante. Après 24 h, le mélange réactionnel est précipité dans 50 mL d'un mélange eau/éthanol (25/75 ; V/V), filtré sur fritté, lavé avec 50 mL d'eau puis 50 mL d'éthanol. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché à l'étuve à 40 °C.

Masse : 0,80 g ; Rendement massique : 80% ; DS = 0,35

IR (cm⁻¹) : 3445 (OH), 1362 (SO₂), 1170 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 27,35%), 285,00 (C_{1s}, 64,78%), 169,00 (S_{2p}, 2,09%).

Méthode B : H₂O

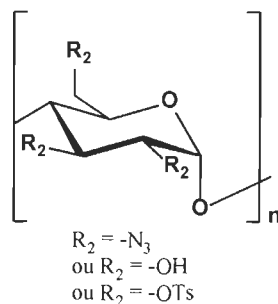
50 g d'amidon (310 mmol d'UAG) sont dispersés dans 2 L d'eau. On ajoute ensuite 118 g de chlorure de tosyle (620 mmol, 2 éq.) et 148 mL de triéthylamine (1,07 mol, 3,45 éq.). La réaction est placée sous agitation mécanique, à température ambiante. Après 24 h, le mélange réactionnel est précipité dans 2 L d'un mélange eau/éthanol (25/75 ; V/V), filtré sur fritté, lavé avec 2 L d'eau puis 2 L d'éthanol. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché à l'étuve à 40 °C.

Masse : 49,9 g ; Rendement massique : 100% ; DS = 1,59

IR (cm⁻¹) : 3445 (OH), 1362 (SO₂), 1170 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 30,77%), 285,00 (C_{1s}, 63,34%), 169,00 (S_{2p}, 5,88%).

11.12 Préparation de l'amidon azidé



Méthode A : DMF à température ambiante

192,43 g d'azoture de sodium (2,96 mol, 10 éq./Ts) sont ajoutés à 30 g d'amidon tosylé (DS 1,59) dans 600 mL de DMF. Après 7 jours, le mélange réactionnel est précipité dans 700 mL d'un mélange eau/éthanol (25/75 ; V/V), filtré sur fritté, lavé avec 700 mL d'eau puis 700 mL d'éthanol. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché à l'étuve à 40 °C.

Masse : 31,8 g ; Rendement massique : 106% ; $DS_{Ts} = 0,31$; $DS_{N_3} = 0,11$

IR (cm^{-1}) : 3501 (OH), 2105 (N_3), 1374 (SO_2), 1170 (SO_2).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s} , 35,02%), 399,00 (N_{1s} , 2,12%), 285,00 (C_{1s} , 51,68%), 169,00 (S_{2p} , 2,01%).

Méthode B : DMF par chauffage classique

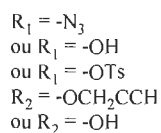
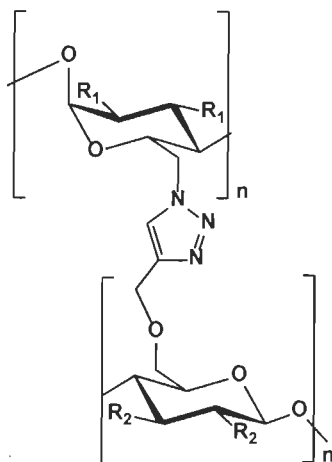
3,85 g d'azoture de sodium (59,2 mmol, 3 éq./Ts) sont ajoutés à 2 g d'amidon tosylé (DS 1,59) dans 20 mL de DMF. La réaction est maintenue sous agitation magnétique à 50°C pendant 2 jours. Après refroidissement, le mélange réactionnel est précipité dans 30 mL d'un mélange eau/éthanol (25/75 ; V/V), filtré sur fritté, lavé avec 30 mL d'eau puis 30 mL d'éthanol. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché à l'étuve à 40 °C.

Masse : 1,4 g ; Rendement massique : 70% ; $DS_{Ts} = Ts 0,23$; $DS_{N_3} = 0,11$

IR (cm^{-1}) : 3501 (OH), 2105 (N_3), 1374 (SO_2), 1170 (SO_2).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s} , 31,09%), 399,00 (N_{1s} , 2,27%), 285,00 (C_{1s} , 65,03%), 169,00 (S_{2p} , 1,59%).

11.13 Préparation du produit de couplage entre la cellulose propargylée et l'amidon azidé

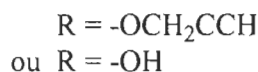
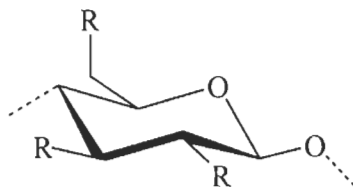


2 g d'amidon azidé (DS_{N₃} 0,11) et 0,65 g de cellulose propargylée (DS 1,36) sont dispersés dans 60 mL d'eau. 13 mg de sulfate de cuivre pentahydraté (0,05 mmol) dissous dans 5 mL d'eau et 21 mg d'ascorbate de sodium (0,10 mmol) dissous dans 5 mL d'eau sont ensuite ajoutés. La réaction est placée sous agitation mécanique à température ambiante pendant 7 jours. Le mélange réactionnel est précipité dans 100 mL d'eau distillée. Le précipité est filtré sur fritté, lavé avec 80 mL d'eau chaude puis 60 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre verte est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 1,56 g ; Rendement massique : 59%

IR (cm⁻¹) : 3468 (OH), 3288 (OH), 2112 (N₃/C≡C), 1363 (SO₂), 1170 (SO₂).

11.14 Préparation de la pâte Kraft propargylée



Méthode A : $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ à température ambiante

368 mL de bromure de propargyle (3,1 mol, 5 éq.) sont ajoutés à 4,75 L d'une dispersion sodique de pâte kraft (100 g, \approx 620 mmol d'UAG). La réaction est placée sous agitation mécanique, à température ambiante. Après 96 h, le mélange est dilué avec 10 L d'eau distillée et filtré sur fritté et lavé avec 2 x 5 L d'eau chaude puis 5 L d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres blanches est ensuite séché au dessiccateur.

Masse : 113 g ; Rendement massique : 113% ; DS = 1,31

IR (cm^{-1}) : 3460 (OH), 3291 (OH), 2119 (C \equiv C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s} , 32,83%), 285,00 (C_{1s} , 65,32%).

Méthode B : $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ à température ambiante

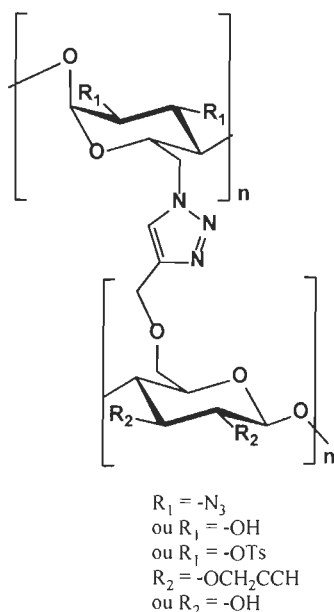
1,34 mL de bromure de propargyle (12,4 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à 95 mL d'une dispersion de pâte kraft (2 g, \approx 12,4 mmol d'UAG) dans une solution aqueuse de NaCl. La réaction est placée sous agitation mécanique, à température ambiante. Après 7 jours, le mélange réactionnel est dilué dans 100 mL d'eau distillée, filtré sur fritté et lavé avec 100 mL d'eau chaude puis 50 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres blanches est ensuite séché au dessiccateur.

Masse : 2,56 g ; Rendement massique : 128% ; DS = 0,82

IR (cm^{-1}) : 3390 (OH), 2119 (C \equiv C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s} , 36,65%), 285,00 (C_{1s} , 62,95%).

11.15 Préparation du produit de couplage entre la pâte Kraft propargylée et l'amidon azidé



5 g de l'amidon azidé (DS_{N_3} 0,11) et 2,49 g de pâte Kraft propargylée (DS 0,81) sont dispersés dans 150 mL d'eau distillée. 65 mg de sulfate de cuivre pentahydraté (0,26 mmol) dissouts dans 5 mL d'eau et 105 mg d'ascorbate de sodium (0,53 mmol) dissouts dans 5 mL d'eau sont ensuite ajoutés. La réaction est placée sous agitation mécanique à température ambiante pendant 7 jours. Le mélange est dilué dans 150 mL d'eau distillée, puis filtré sur Büchner sans filtre, lavé avec 150 mL d'eau chaude puis 150 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres légèrement grises est ensuite séché au dessiccateur.

Masse : 5,09 g ; Rendement massique : 68%

IR (cm^{-1}) : 3468 (OH), 3288 (OH), 2110 ($N_3/C\equiv C$), 1363 (SO_2), 1169 (SO_2).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s} , 38,63%), 399,00 (N_{1s} , 1,22%), 285,00 (C_{1s} , 59,66%), 169,00 (S_{2p} , 0,49%).

12 Références bibliographiques

- 1 source : INSEE
- 2 source : La Compagnie des Chefs de Fabrication de l'Imprimerie
- 3 source : Japan Paper Association
- 4 (a) source : PPI Annual Review 2011; (b) source : Confédération Française de l'Industrie des Papiers, Cartons & Celluloses
- 5 source : Giesecke & Devrient
- 6 FAUGERAS Pierre-Antoine. Thèse de doctorat : chimie appliquée – chimie des substances naturelles. Limoges : Université de Limoges, **2012**.
- 7 Biermann C.J., *Handbook of pulping and papermaking, second edition*, **1996**.
- 8 Hon D.N.-S., Shiraishi N., *Wood and cellulosic chemistry, second edition, revised and expanded*, **1990**.
- 9 (a) Payen A. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, **1838**, 7, 1052; (b) Payen A. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, **1838**, 7, 1125.
- 10 Staudinger H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, 53, 1073.
- 11 Kroon-Batenburg L.M.J., Bouma B., Kroon K., *Macromolecules*, **1996**, 29, 5695-5699.
- 12 BeMiller J., Whistler R., *Starch Chemistry and Technology*, **2009**.
- 13 Source : Portail International Archivistique Francophone.
- 14 Glittenberg D., Hemmes J.L., Bergh N.O., *Paper Technol.*, **1995**; 36, 11-18.
- 15 (a) Singh V., Ali S.Z., *Starch/Stärke.*, **1987**, 39, 402-405; (b) Pessa E., Suortti T., Autio K., Poutanen K., *Starch/Stärke*, **1992**, 44, 64-69.
- 16 (a) Hebeish A., El-Thalbutth I.A., Refai R., Ragheb A., *Starch/Stärke*, **1989**, 41, 293-298; (b) Forssell P., Hamunen A., Autio K., Suortti T., Poutanen K., *Starch/Stärke*, **1995**, 47, 371-377.
- 17 Wing R.E., *Starch/Stärke*, **1994**, 46, 414-418.
- 18 (a) van Warners A., Stamhuis E.J., Beenackers A.C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 981-992; (b) Kuipers N.J.M., Stamhuis E.J., Beenackers A.C., *Starch/Stärke*, **1996**, 48, 22-29; (c) van Warners A., Lammers G., Stamhuis E.J., Beenackers A.A.C.M., *Starch/Stärke*, **1990**, 42, 427-431.
- 19 Khalil M.I., Hashem A., Hebeish A., *Starch/Stärke*, **1995**, 47, 394-398.

- 20 (a) El-Alfy E.A., Samaha S.H., Tera F.M., *Starch/Stärke*, **1991**, 43, 235-238; (b) Hellwig G., Bischoff D., Rubo A., *Starch/Stärke*, **1992**, 44, 69-74.
- 21 LECLERC André. Maîtrise en science des pâtes et papiers. Université du Québec, **2001**.
- 22 (a) Swinkels J.J.M., *Starch/Stärke*, **1985**, 37, 1-5. (b) Galliard T., Bowler P., *Starch: Properties and Potential*, **1987**; (c) Hill R.D., Dronzek B.L., *Starch/Stärke*, **1973**, 25, 367-372; (d) Hosenev R.C., Atwell W.A., Lineback D.R., *Cereal Foods World*, **1977**; 22, 56-60.
- 23 source : société ROQUETTE FRERES
- 24 Giullet J., *Polymers and Ecological Problems, Vol. 3*, **1973**.
- 25 (a) Mack D.E., Shreve R.N., *Ind. Eng. Chem.*, **1942**, 34, 304-309; (b) Mullen J.W., Pacsu E., *Ind. Eng. Chem.*, **1942**, 34, 1209-1217; (c) Mullen J.W., Pacsu E., *Ind. Eng. Chem.*, **1943**, 35, 381-384; (d) Whistler R.L., Schieltz N.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 1436-1437; (e) Whistler R.L., Hilbert G.E., *Ind. Eng. Chem.*, **1944**, 36, 796-798; (f) Wolff I.A., Olds D.W., Hilbert G.E., *Ind. Eng. Chem.*, **1951**, 43, 911-914.
- 26 Sagar A.D., Merrill E.W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, 58, 1647-1656.
- 27 Rivard C., Moens L., Roberts K., Brigham J., Kelley S., *Enz. Micro. Technol.*, **1995**, 17, 848-852.
- 28 (a) Borchers G., Dake I., Dinkelaker A., Sachetto J.-P., Zdrahala R., Rimsa S., Loomis G., Tatarka P.D., Mauzac O., *International Patent Appl.: WO 93/20110*, **1993**; *WO 93/20140*, **1993**; *WO 93/20141*, **1993**; *WO 94/07953*, **1994**; (e) Bloembergen S., Narayan R., *US Patent : 5 462 983*, **1995**.
- 29 Nielsen L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites, Vol. 2*, **1974**.
- 30 (a) Otey F.H., Bennett F.L., Mehlretter C.L., *US Patent : 3 405 080*, **1968**; (b) Bennett F.L., Otey F.H., Mehlretter C.L., *J. Cell. Plast.* **1967**, 3, 369-373; (c) Otey F.H., Westhoff R.P., Kwolek W.F., Mehlretter C.L., Rist C.E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1969**, 8, 267-274.
- 31 (a) Westhoff R.P., Otey F.H., Mehlretter C.L., Russell C.R., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1974**, 13, 123-125; (b) Griffin G.J.L., *US Patent : 4 016 117*, **1977**; *4 021 388*, **1977**; *4 125 495*, **1978**; *4 218 350*, **1980**; (f) Griffin G.J.L., *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, **1994**; (g) Evangelista R.L., Nikolov Z.L., Sung W., Jane J.-L., Gelina R.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 1841-1846; (h) Jane

- J.L., Gelina R.J., Nikolov Z., Evangelista R.L., *US Patent* : 5 059 642, **1991**; (i) Jane J.-L., Schwabacher A.W., Ramrattan S.N., Moore J.A., *US Patent* : 5 115 000, **1992**.
- 32 (a) Samaha S. H., Nasr H. E., Hebeish A., *Journal of Polymer Research*, **2005**, *12*, 343-353; (c) Stannett V.T., Fanta G.F., Doane W.M., *Absorbency*, **1985**; (d) Fanta G.F., Doane W.M., Wurzburg O.B., *Modified Starches: Properties and Uses*, **1986**.
- 33 Zhang Y., Leng Y., Zhu M., Fan B., Yan R., Wu Q., *Carbohydrate Polymers*, **2012**, *88*, 1208-1213.
- 34 Duanmu J., Gamstedt E. K., Rosling A., *Starch*, **2007**, *59*, 523-532.
- 35 Spagnol C., Rodrigues F. H. A., Pereira A. G. B., Fajardo A. R., Rubira A. F., Muniz E. C., *Cellulose*, **2012**, *19*, 1225-1237.
- 36 Heeres A., Henk A. D., Gotlieb K. F., Bleeker I. P., Kellogg R. M., *Carbohydrate Research*, **1998**, *310*, 191-201.
- 37 Simkovic I., Hricovini M., Sasinkova V., *Carbohydrate Polymers*, **2002**, *47*, 131-136.
- 38 Reddy N., Yang Y., *Food Chem*, **2010**, *118*, 702-711.
- 39 (a) Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Boëns B., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., Lucas R., *Polymers*, **2011**, *3*, 1607-1651; (b) Maroda M., Bodnár M., Berkó S., Bakó J., Eős G., Csányi E., Szabó-Révész P., Hartmann J. F., Kemény L., Borbély J., *Carbohydrate Polymers*, **2011**, *83*, 1322-1329; (c) Zhao G., Hafrén J., Deiana L., Córdova A., *Macromolecular Rapid Communications*, **2010**, *31*, 740-744; (d) Mergy J., Fournier A., Hachet E., Auzély-Velty R., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2012**, *50*, 4019-4028.
- 40 (a) Whiting M., Muldoon J., Lin Y. C., Siverman S. M., Lindstron W., Olson A. J., Kolb H. C., Finn M. G., Sharpless K. B., Elder J. H., Fokin V. V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1435-1439; (b) Tornøe C. W., Sanderson S. J., Mottram J. C., Coombs G. H., Meldal M. J. J., *Comb. Chem.*, **2004**, *6*, 312-324.
- 41 H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2004-2021.
- 42 (a) LUCAS Romain. Thèse de doctorat : chimie appliquée – chimie des substances naturelles. Limoges : Université de Limoges, **2009**; (b) <http://www.scripps.edu/chem/sharpless/click.html>.
- 43 Filpponen I., Argyropoulos D. S., *Biomacromolécules*, **2010**, *11*, 1060-1066.
- 44 Stenius P., *Forest Products Chemistry. Papermaking Science and Technology*. *3*, **2000**.

- 45 Dawsey T.R., McCormick C.L., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1990**, *30*, 405-440.
- 46 Sjöholm E., Gustafsson K., Eriksson B., Brown W., Colmsjö A., *Carbohydr. Polym.*, **2000**, *41*, 153-161.
- 47 (a) Heinze T., Dicke R., Koschella A., Kull A.H., Klohr E.A., Koch W., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 627-631; (b) Ass B.A.P., Frollini E., Heinze T., *Macromol. Biosci.*, **2004**, *4*, 1008-1013.
- 48 Isogai A., Atalla R.H., *Cellulose*, **1998**, *5*, 309-319.
- 49 (a) Cai J., Zhang L., *Macromol. Biosci.*, **2005**, *5*, 539-548; (b) Zhou J., Qin Y., Liu S., Zhang L., *Macromol. Biosci.*, **2006**, *6*, 84-89; (c) Ke H., Zhou J., Zhang L., *Polymer Bulletin*, **2006**, *56*, 349-357; (d) Cai J., Zhang L., Chang C., Cheng G., Chen X., Chu B., *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, *8*, 1572-1579; (e) Song Y., Sun Y., Zhang X., Zhou J., Zhang L., *Biomacromolecules*, **2008**, *9*, 2259-2264; (f) Liu S., Zhang L., *Cellulose*, **2009**, *16*, 189-198; (g) Qi H., Liebert T., Meister F., Heinze T., *Reactive & Functional Polymers*, **2009**, *69*, 779-784.
- 50 (a) Barthel S., Heinze T., *Green Chem.*, **2006**, *8*, 301-306; (b) Cao Y., Wu J., Meng T., Zhang J., He J., Li H., Zhang Y., *Carbohydr. Polym.*, **2007**, *69*, 665-672; (c) Turner M.B., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D., *Biomacromol.*, **2004**, *5*, 1379-1384; (d) Gericke M., Schaller J., Liebert T., Fardim P., Meister F., Heinze T., *Carbohydr. Polym.*, **2012**, *89*, 526-536.
- 51 (a) Liu C., Baumann H., *Carbohydr. Res.*, **2005**, *340*, 2229-2235; (b) McCormick C.L., Callais P.A., *Polymer*, **1987**, *28*, 2317-2323; (c) Dawsey T.R., Newman J.K., McCormick C.L., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1989**, *30*, 191-192; (d) Heinze T., Rahn K., Jaspers M., Berghmans H., *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 4207-4224.
- 52 (a) Medhioub H., Zerrouki C., Fourati N., Smaoui H., Guermazi H., Bonnet J. J., *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, article n°043509; (b) Zerrouki C., Chassevent M., Fourati N., Tollens E., Bonnet J. J., *J. Phys. IV*, **2004**, *118*, 149-155.
- 53 (a) Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V., *Cellulose Chem. Technol.*, **2011**, *45*, 13-21; (b) Chauhan Y., Sapkal R. S., Sapkal V. S., Zamre G. S., *Int. J. Chem. Sci.*, **2009**, *7*, 681-688; (c) Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A. B., Stahl K., *Cellulose*, **2005**, *12*, 563-576.

- 54 (a) Heinze T.,Rahn K., Jaspers M., Berghmans H., *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**,197, 4207–4224; (b) Gericke M., Schaller J., Liebert T., Fardim P., Meister F., Heinze T.,*Carbohydr. Polym.*, **2012**, 89, 526–536.
- 55 Lucas R., Zerrouki R., Granet R., Krausz P., Champavier, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 5467-5471.
- 56 Tankam P.F., Müller R., Mischnick P., Hopf H., *Carbohydr. Res.*, **2007**, 342, 2049-2060.
- 57 Elchinger P.- H., Montplaisir D., Zerrouki R., *Carbohydr. Polym.*, **2012**, 87, 1886-18901297
- 58 (a) Ciolacu D., Ciolacu D., Popa V., *Cellulose Chem. Technol.*, **2011**, 45, 13-21. (b) Chauhan Y., Sapkal R.S., Sapkal V.S., Zamre G.S., *Int. J. Chem. Sci.*, **2009**, 7, 681-688. (c) Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A.B., Stahl K., *Cellulose*,**2005**, 12, 563-576.
- 59 Fenn D., Pohl M., Heinze T., *React. Funct. Polym.*, **2009**, 69, 347-352.
- 60 Heinze T., Talaba P., Heinze U., *Carbohydrate Polymers*, **2000**, 42, 411–420.
- 61 (a) Medhioub H., Zerrouki C., Fourati N., Smaoui H., Guermazi H., Bonnet J.J., *J. Appl. Phys.*, **2007**, 101, 043509. (b) Zerrouki C., Chassevent M., Fourati N., Tollens E., Bonnet J.J., *J. Phys. IV*, **2004**, 118, 149-155.
- 62 Forming handsheet for physical tests of pulp, T-205 sp 02.

13 Annexes

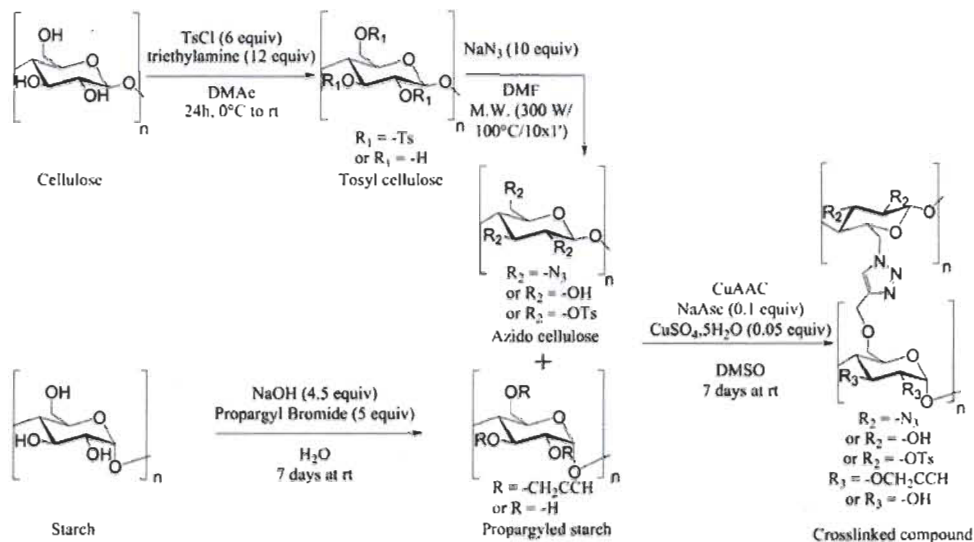
Le travail présenté dans cette thèse a donné lieu à 4 publications scientifiques :

Starch-Cellulose reticulation – Towards a new material

P. H. Elchinger, D. Montplaisir, R. Zerrouki

Carbohydrate Polymers, 2012, 87, 1886-1890

This work describes a simple method for direct cross-linking of modified polysaccharides. Azide cellulose and alkyne starch were synthesized using classical methods. The two components were cross-linked in the presence of Cu(I) catalyst, a type of Huisgen's 1, 3-dipolar azide-alkyne cycloaddition which is also defined as a "click chemistry" reaction, leading to the formation of starch crosslinked to cellulose. The modified polysaccharides were characterized by NMR, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopies and the resulting material was analysed using scanning electron microscopy (SEM).

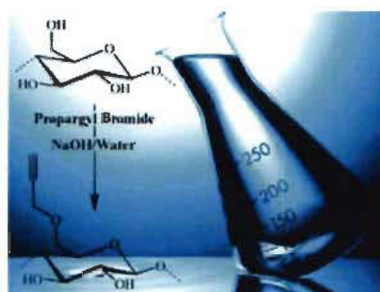


Advances in cellulose chemistry - Microwave-assisted synthesis of propargylcellulose in aqueous medium

Faugeras P.-A., Elchinger P.-H., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R.

Green Chem., **2012**, *14*, 598-600.

A fast and simple reaction activated by microwave irradiation permits the “green synthesis” of propargylcellulose in an aqueous alkaline medium. The influence of several reaction parameters such as amount of propargyl bromide, reaction time or microwave activation on the reaction efficiency are reported herein. The propargylcellulose samples obtained, with degrees of substitution (DS) from 0.35 to 1.88, were characterised by means of FTIR and NMR spectroscopy.

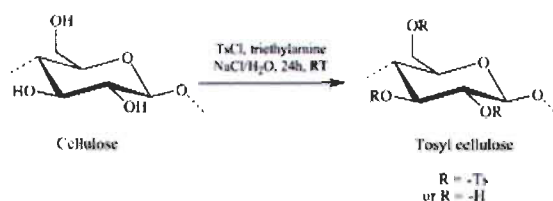


Tosylcellulose synthesis in aqueous medium

Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Zerrouki C., Montplaisir D., Brouillette F., Zerrouki R.

Green Chem., **2012**, *14*, 3126-3131.

p-Toluenesulfonyl cellulose was prepared by reacting cellulose in aqueous medium, instead of *via* traditional routes, which involve the use of DMAc/LiCl, or more recently, ionic liquids. The influence of several parameters on the reaction efficiency has been studied; amount of tosylchloride, presence of triethylamine, reaction time and use of sodium hydroxide or sodium chloride. The resulting *p*-toluenesulfonyl cellulose samples were characterized by means of FTIR and NMR spectroscopy. The effects of solvent on the crystalline change during tosylation were investigated by X-ray diffraction (XRD). The degree of substitution (DS) was determined by ¹H NMR and confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Tosylcelluloses with DS from 0.1 to 1.7 have been prepared.



Polysaccharides: The "click" chemistry impact

Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Boëns B., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., Lucas R.

Polymers, **2011**, *3*, 1607-1651.

Polysaccharides are complex but essential compounds utilized in many areas such as biomaterials, drug delivery, cosmetics, food chemistry or renewable energy. Modifications and functionalizations of such polymers are often necessary to achieve molecular structures of interest. In this area, the emergence of the "click" chemistry concept, and particularly the copper-catalyzed version of the Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition reaction between terminal acetylenes and azides, had an impact on the polysaccharides chemistry. The present review summarizes the contribution of "click" chemistry in the world of polysaccharides.

Autres travaux ayant donné lieu à 3 publications scientifiques :

When cyclodextrins meet click chemistry

Faugeras P.-A., Boëns B., Elchinger P.-H., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., Lucas R.

European Journal of Organic Chemistry, **2012**, 22, 4087-4105

Cyclodextrins are important building blocks in organic chemistry. This review deals with the role of click chemistry in this family of cyclic oligosaccharides, focusing on the different areas of chemistry, including chromatography, biological applications, the elaboration of superstructures, and metal detection, that benefit from this reaction. In this paper, attention is given to organic modifications by using functionalizations such as azidation and propargylation, and to click chemistry grafting onto the two faces of cyclodextrins. Research papers where cyclodextrins are not directly involved in a click chemistry reaction are not considered.

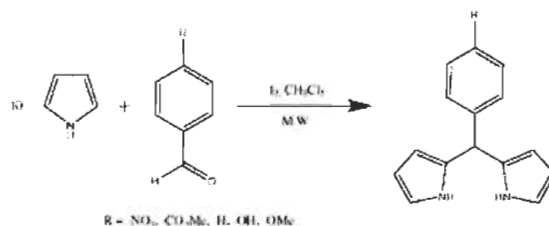


Synthesis of meso-substituted dipyrromethanes using iodine-catalysis

Faugeras P.-A., Boëns B., Elchinger P.-H., Vergnaud J., Teste K., Zerrouki R.

Tetrahedron Letters, **2010**, *35*, 4630-4632

This Letter presents a non-conventional synthesis of meso-substituted dipyrromethanes, using molecular iodine as the catalyst. Various aromatic dipyrromethanes were obtained in good yields after a preliminary study using nitrobenzaldehyde. The reactants and reagents were used as such, without prior distillation.



Pyrimidine-Purine and Pyrimidine Heterodinucleosides Synthesis Containing a Triazole Linkage

Lucas R., Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Zerrouki R.

Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, **2010**, *3*, 168-177

This article describes a synthetic route to generate two purine-pyrimidine and pyrimidine heterodinucleosides. Both microwave activated regioselective alkylation using hydride and copper-catalyzed-azide-alkyne-cycloaddition (CuAAC) were used in order to perform the synthesis.