

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El Hadj Lakhdar de Batna
Faculté des Sciences
Département de Chimie



MEMOIRE
Pour l'obtention du diplôme de
MAGISTER EN CHIMIE
Option: CHIMIE ORGANIQUE

Présenté par :
BAIRA FAYÇAL

Synthèse de dérivés celluloseux et leurs utilisations comme renforts

La commission d'examen :

Prof. M. OMARI

Université de Biskra

Président

MC. S. BENFARHI

Université de Batna

Rapporteur

MC. S. DRIDI

Université de Batna

Examineur

MC. S. RACHID

Université de Batna

Examineur

Année 2008

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie et de Photochimie Macromoléculaire sous la direction du docteur **Saïd BENFARHI** Maître de conférences de Chimie à l'Université de BATNA. Qu'il me soit permis de le remercier et de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide au cours de ce travail, ses conseils et la confiance dont il a fait preuve à mon égard.

Je tiens à remercier vivement le Professeur **Mahmoud OMARI** de l'Université de BISKRA, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Mes remerciements les plus chaleureuse vont également aux docteurs **Salwa DRIDI** et **Rachid SMAIL**, maîtres de conférences à l'Université de Batna qui ont accepté de juger ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier tous mes camarades et tous ceux qui à un degré ou à un autre m'ont apporté réconfort et soutien.

Table des matières

	<i>Page</i>
INTRODUCTION :	2
CHAPITRE I : GENERALITE SUR LA CELLULOSE	
I. La cellulose	4
I.1. Généralités et structure	4
I.2. Morphologies de la cellulose	
I.2.1. Interconversions entre les différents types de cellulose	6
I.2.1. Comparaison structurale des celluloses I et II	8
I.3. Extraction de la cellulose	10
I.4. Dissolution de la cellulose	12
I.4.1. Réactivité	12
I.4.2. Activation	12
I.4.3. Solvants de la cellulose	13
I.4.4. Dissolution de la cellulose dans LiCl/DMA	14
I.5. Modifications chimiques de la cellulose	14
I.5.1. Modifications chimiques du squelette de la cellulose	17
I.5.1.1. Les celluloses oxydées	17
I.5.1.2. Les désoxycelluloses	18
I.5.2. Modifications des groupes hydroxyles de la cellulose	20
I.5.2.1. Éthers de cellulose et analogues	20
I.5.2.2. Esters de cellulose et analogues	23
I.5.2.2.1. Éthers inorganiques de cellulose et analogues	23
I.5.2.2.2. Carbamates de cellulose	23
I.5.2.2.3. Esters organique de cellulose	24
I.5.2.2.3.1. Acylation directe de cellulose à partir d'acides carboxyliques	24

I.5.2.2.3.2. Acylation directe de cellulose à partir d'anhydrides carboxyliques	25
I.5.2.2.3.3. Acylation de cellulose par des chlorures d'acides carboxyliques	26
I.5.2.2.3.4. Acylation de cellulose par transestérification	27
I.6. Purification des esters de cellulose	27
I.7. Caractérisation des esters de cellulose	27
I.7. 1. Le degré de substitution	27
I.7. 2. Le degré de polymérisation	28
I.8. Utilisation de la cellulose	28
I.8.4. La cellulose comme emballage :	28
I.9. Matériaux composite	30
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	32
CHAPITRE II : GENERALITE SUR LA PHOTOPOLYMERISATION	
II. Notion de photopolymérisation	37
II.1. Principe de base	37
II.2. Mécanismes réactionnels	37
II.2.1. Polymérisation radicalaire	37
II.2.1.1. Réaction de photoamorçage	37
II.2.1.2. Les différents types d'amorceurs	38
II.2.1.2.1. Formation de radicaux par photofragmentation	39
II.2.1.2.2. Formation de radicaux par arrachement d'hydrogène	39
II.2.1.3. Réaction de propagation	40
II.2.1.4. Réaction de terminaison	41
II.2.1.4.1. Recombinaison	41
II.2.1.4.2. Dismutation	41
II.3. Détermination de la vitesse de la polymérisation	41
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	45
CHAPITRE III : MATERIALS ET METHODES	
III.1. Produits utilisés	47

III.1.1. Réactifs	47
III.1.2. Solvants	47
III.1.3. Matériels utilisés	47
III.2. Description des dispositifs de synthèse	48
III.2.1. Synthèse des acides carboxyliques	48
III.2.2. Synthèse du chlorure d'acide	48
III.2.3. Synthèse de l'ester de cellulose	49
III.3. Caractérisation des échantillons	51
III.3.1. Mise en forme des films plastiques	51
III.3.2. Calcul du degré de substitution par volumétrie	51
III.4. Monomères	52
III.5. Photoamorceurs	52
III.6. Préparation des échantillons	52
III.7. Irradiation	53
III.7.1. Technique d'irradiation	53
III.7.2. Dispositif d'irradiation	54
III.8. Méthodes d'analyses	55
III.8.1. Spectroscopie IR	55
III.8.1.1. Introduction	55
III.8.1.2. Spectromètres IR	55
III.8.1.3. Spectromètre IR a transformée de Fourier	56
III.8.2. Mesure de l'angle de contact par la goniométrie	57
III.8.3. Prise en eau	59
III.8.4. Agitation à l'aide bain ultrason	59
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	61
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	
IV. Préparation des ester de cellulose	63
IV.1.1. Schéma réactionnel général	63
IV.1.2. L'oxydation de l'alcool	63
IV.1.3. Synthèse de chlorure d'acide	64

IV.1.4. Suivi des réactions d'oxydation et de chloration	65
IV.1.5. La synthèse de l'ester cellulosique	72
IV.1.6. suivi de la réaction d'estérification de la cellulose	73
IV.2. Utilisation des renforts cellulosesiques dans les photopolymères acrylates	82
IV.3. Résistance aux solvants	95
IV.4. Mesure de l'angle de contact	105
IV.5. Prise en eau	106
IV.6. Biodégradation des matériaux composites acrylate cellulose	132
Résumé	119
ملخص	120

Introduction

Introduction

Les plastiques synthétiques ont une grande stabilité, de bonnes propriétés mécaniques et une grande souplesse d'emploi.

Cependant ces matériaux pose un problème épineux pour la communauté internationale, celui de leurs dégradations. En effet une fois ces matériaux utilisés le problème de leur recyclages ou de leurs dégradations se pose.

Si le recyclage est actuellement le procédé le plus important pour récupérer ces matériaux, il s'avère dans beaucoup de cas inefficace à cause de la perte des propriétés mécaniques de certains matériaux.

Par ailleurs, nous savons que la majorité des plastiques synthétiques résistent à la dégradation, aux rayonnements et aux agents biologiques, d'où une durée de vie très longue, et par conséquent une pollution prolongée de la nature.

Pour solutionner ce problème, la tendance actuelle est la recherche de matériaux composites dégradables.

Notre recherche s'inscrit dans cette optique, nous avons synthétisé des matériaux composites à base de cellulose et de ses dérivés.

Les matériaux composites obtenus présentent des propriétés améliorées par rapport à la matrice seule.

Les résultats obtenus sont consignés dans ce mémoire, qui comporte quatre chapitres.

- Le chapitre I est réservé à l'étude bibliographique de la cellulose et des matériaux composites cellulosiques.
- Le chapitre II est consacré aux bases de la photo polymérisation, procédé que nous avons utilisé pour synthétiser nos matériaux composites.
- Dans le chapitre trois nous énumérons le matériel et les méthodes utilisés dans notre étude.
- Les résultats obtenus, et les discussions qui en découlent, sont regroupés dans le chapitre IV

Chapitre 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. La cellulose :

I.1. Généralités et structure

La cellulose est la molécule organique naturelle la plus abondante sur la terre. Elle est principalement utilisée pour la production du papier mais aussi en tant que renfort dans les matrices polymères [1]. En effet, ce polymère de glucose est l'élément constitutif du bois et également un constituant majoritaire du coton et des fibres telles que le lin, le chanvre, le jute ou la ramie. En fonction de l'origine botanique, les quantités de cellulose contenues dans la plante peuvent varier de 40 à 95% par rapport à la matière première sèche. (Tableau 1).

Espèce végétale	Teneur en cellulose (en pourcentage de la matière sèche)
Coton	95-99
Lin	70-75
Bambou, bois, blé	40-50
Maïs	17-20

Tableau I.1 : Teneur en cellulose de quelques espèces végétales.

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière et appartient à la famille des β -D-glucanes. Elle est constituée exclusivement d'unités β -D-glucose reliées entre elles par des liaisons de type $\beta(1\rightarrow4)$. La masse molaire de la chaîne de cellulose varie de 50000 à $2,5 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, en fonction de son origine et du traitement d'extraction utilisé. L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, est appelée cellobiose (figure I.1).

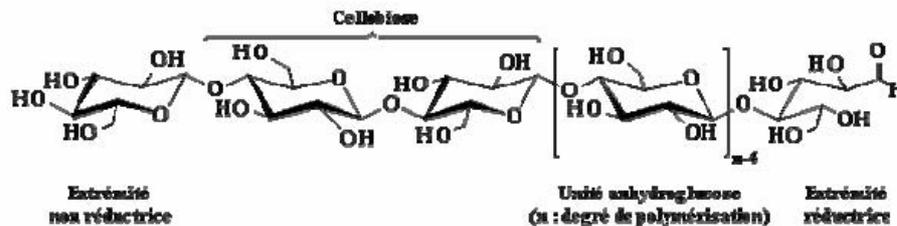


Figure I.1 : Représentation de la chaîne de cellulose.

Le nombre de ces maillons ou degré de polymérisation (DP), varie suivant l'origine de la cellulose (Tableau I.2).

Espèce végétale	DP
Algue Valonia	26 500
Coton (fibre industrielle), bouleau (bois)	10 000
Chanvre, Ramie, Lin	9 000
Epicéa (bois)	8 000
Pulpe de betterave (parenchyme)	800-750

Tableau I.2 : Degré de polymérisation (DP) de la cellulose provenant de différentes espèces végétales.

Le DP de la cellulose peut être déterminé par plusieurs méthodes. L'une des ces méthodes est la viscosimétrie. L'équation de Mark-Houwink-Sakurada relie la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à la masse moléculaire M par l'intermédiaire de deux constantes a et K , et permet ainsi d'obtenir le DP du polymère, selon la formule suivante [2] :

$$[\eta] = KM^a$$

a et K constantes dépendant du milieu. La masse moléculaire de la cellulose peut également être déterminée par diffusion de la lumière ou par chromatographie d'exclusion stérique [3,4].

La diffraction des rayons X par des monocristaux de cellulose a permis d'établir que les deux motifs B-D-glucopyranosyles adjacents ne sont pas dans le même plan moyen. Ceci est dû aux liaisons hydrogène intramoléculaires entre l'oxygène hétérocyclique et l'hydrogène du groupement hydroxyle en position 3' (figure I.2). Ainsi, la dimension de l'unité cellobiose est toujours de 10,3 Å. En raison du grand nombre de groupements hydroxyles sur la chaîne, (figure I.2). Il existe d'autres liaisons hydrogène pouvant mettre en jeu des molécules d'eau qui sont ainsi intimement liées à la cellulose

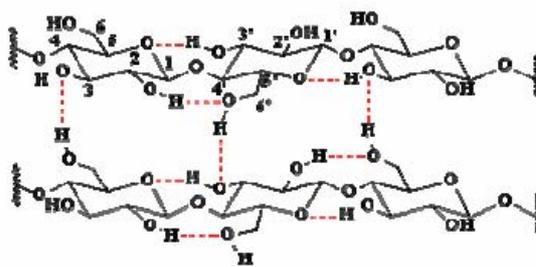


Figure I.2 : Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose.

Toutes ces contraintes font de la cellulose une macromolécule fibrillaire et partiellement cristalline (figure I.3). Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines et de zones amorphes.

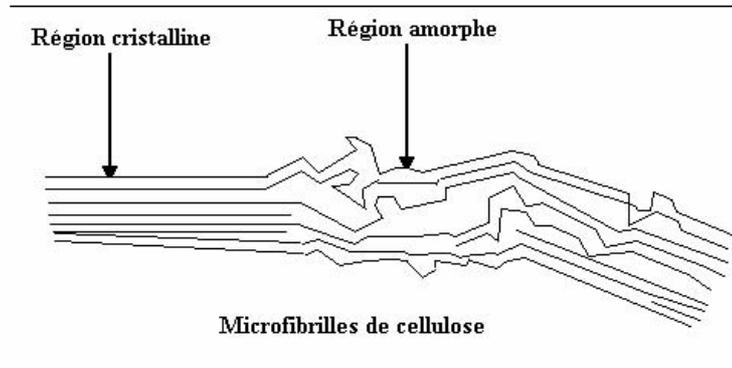


Figure I.3 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

I.2. Morphologies de la cellulose

I.2.1. Interconversions entre les différents types de cellulose

Les différents types d'analyse (RMN, IR, Rayon X) montrent l'existence de sept morphologies de la cellulose (I_{α} , I_{β} , II, III_I , III_{II} , IV_I , IV_{II}). La conversions entre ces différentes morphologies sont représentées sur la figure I.4 [5].

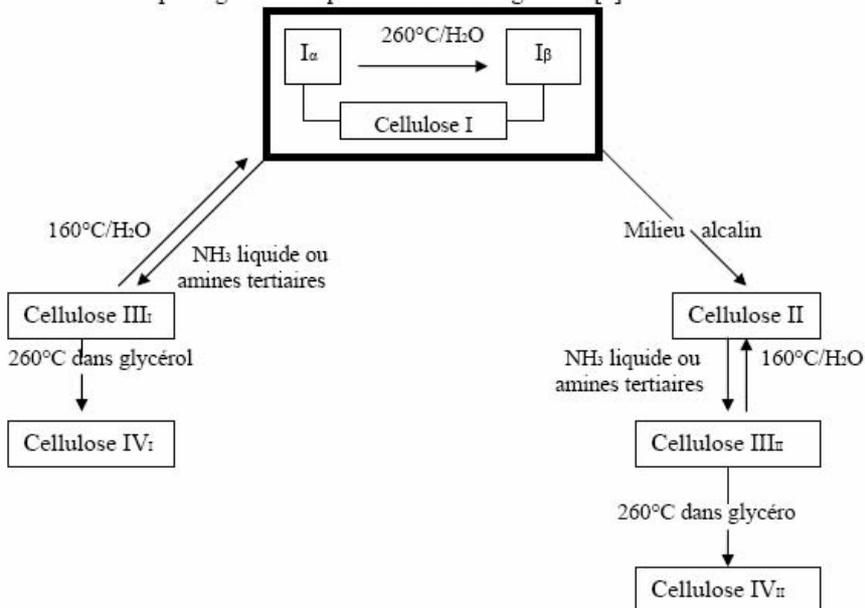


Figure I.4 : Relation entre les différentes formes de cellulose [5].

Polymorphe	Maille	a (nm)	b (nm)	c (nm)	γ (°)
I α	triclinique	0.395	0.674	1.036	$\alpha=67, \beta=117, \gamma=99$
I β	monoclinique	0.801	0.817	1.036	97.3
II	monoclinique	0.801	0.904	1.036	117.1
III	monoclinique	1.025	0.778	1.034	122.4
VI	monoclinique	0.801	0.812	1.034	120

Tableaux I.3 : paramètre de la maille cristalline des différents type de la cellulose [5].

Les morphologies les plus importantes de la cellulose, sont la cellulose I et la cellulose II.

Les différents états cristallins de la cellulose varient par les paramètres de la maille cristalline, l'arrangement des liaisons hydrogène intermoléculaires et la disposition parallèle ou antiparallèle des chaînes de cellulose :

*La cellulose I (ou cellulose native) correspond à la cellulose qui se trouve à l'état naturel et qui est constituée de cristaux à chaînes parallèles (figure I.5).

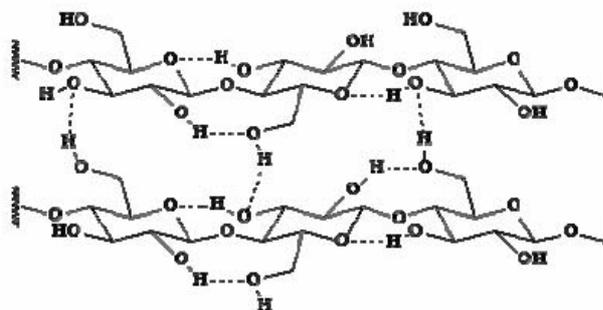


Figure I.5 : Représentation des chaînes de la cellulose I.

*La cellulose II (figure I.6) peut être obtenue à partir de la cellulose I par action d'une solution de soude concentrée (traitement à la soude à 0,5 M).

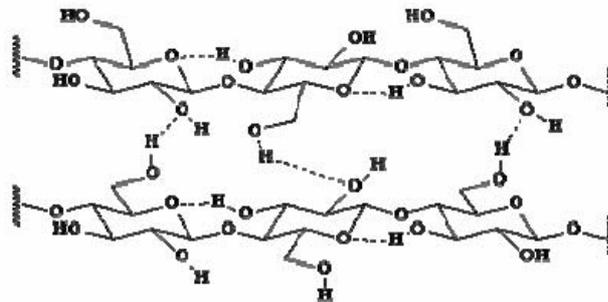


Figure I.6: Représentation des chaînes de la cellulose II.

I.2.2. Comparaison structurale des celluloses I et II

Comme nous l'avons déjà mentionné la cellulose II provient de la cellulose I par action d'un traitement basique concentré (solution de soude).

La projection dans le plan bc montre (figure I.7) que la chaîne de cellulose II du niveau un peu plus bas est dans le sens contraire (antiparallèle) des deux autres (parallèles). Les formes I et II sont des états cristallins différents par l'orientation de l'empilement des chaînes. Des études aux rayons X ont montré que la cellulose I est constituée d'enchaînements parallèles alors que la cellulose II consiste en l'enchaînement antiparallèle des chaînes glucosidiques.

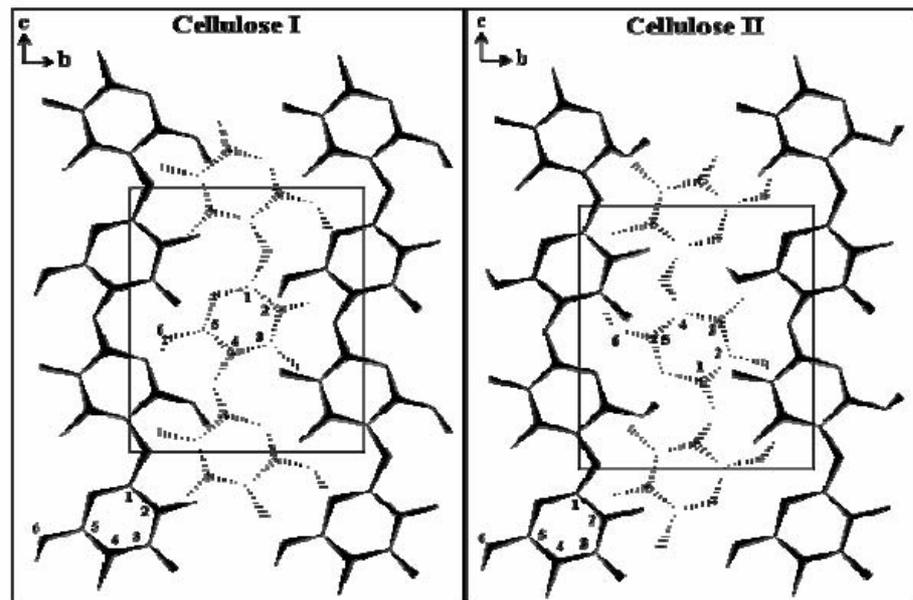


Figure I.7 : Différence d'orientation des chaînes de celluloses I et II par projection dans le plan bc [6].

Le nombre de liaisons hydrogène interchaînes dépend de la position des chaînes entre elles, positions illustrées par la projection des chaînes de cellulose dans le plan ab (figure I.8) [7].

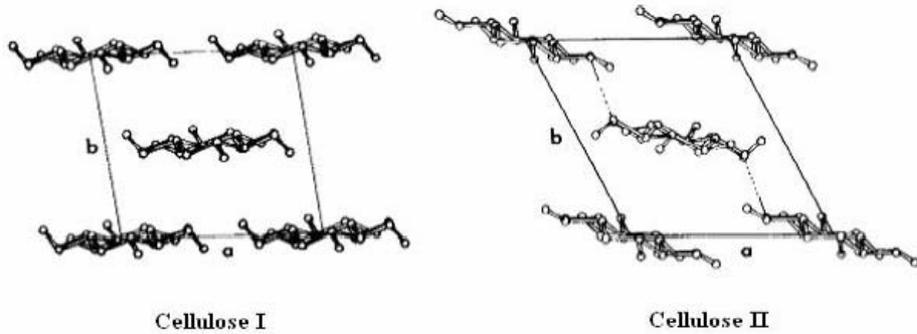


Figure I.8 : Projection des chaînes des celluloses I et II dans le plan ab [7].

Dans la structure de la cellulose I (structure parallèles), les chaînes sont seulement reliées par des liaisons hydrogène OH-6---O-3 selon l'axe a et forment des feuillets. La cohésion entre ces feuillets n'étant assurée que par des interactions de type Van der Waals, du fait de leur décalage selon l'axe b. La structure antiparallèle présente les caractéristiques idéales du point de vue de liaisons hydrogène entre les chaînes. (figure I.9) [6].

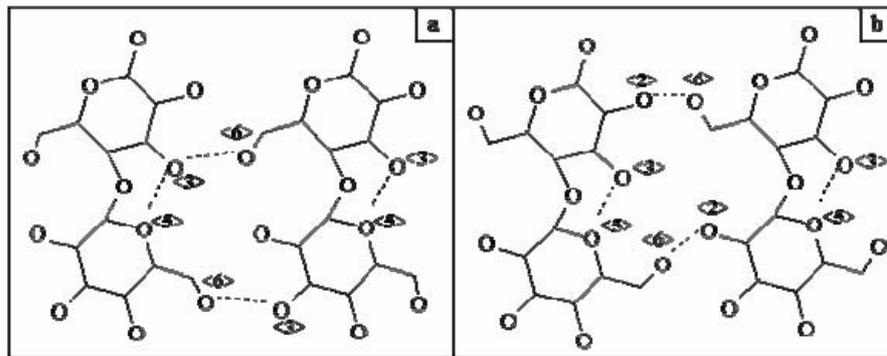


Figure I.9: Position des liaisons hydrogène dans la cellulose I (a) et dans la cellulose II (b) [6].

Dans la cellulose II, les chaînes sont liées selon l'axe a par des liaisons hydrogène OH-6---O-2. De plus, suivant l'axe b, les chaînes constitutives des feuillets étant

antiparallèles, la cohésion entre ces feuillets est assurée par des liaisons hydrogène de type OH-2---O-2 (figure I.9).

I.3. Extraction de la cellulose

Suivant la nature de la cellulose, l'extraction peut être divisée en deux grandes catégories :

*L'extraction en milieu fortement basique qui conduit à une cellulose composée de chaînes antiparallèles (cellulose II).

*L'extraction en milieu acide ou neutre qui garde la structure parallèle des chaînes (cellulose I).

Le traitement chimique suivi par une action de solvant permet d'éliminer tous les constituants de l'échantillon sauf la cellulose. Ces extractions vont d'abord agir sur les composés extracellulaires puis sur les constituants de la paroi cellulaire (figure I.10).

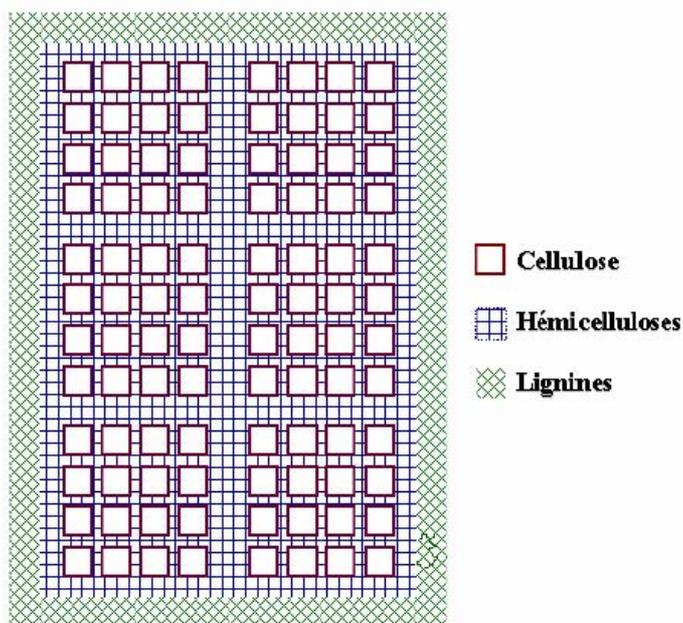


Figure I.10 : Représentation schématique de la paroi des cellules du bois.

Un exemple de schéma de fractionnement est représenté sur la figure I.11 [8]. Le résidu végétal brut est tout d'abord débarrassé des graisses, des résines et autres extractibles constituant la partie extracellulaire de la biomasse. L'étape suivante consiste en l'obtention

d'holocellulose par extraction ou destruction des premiers composés de la paroi cellulaire des végétaux : les lignines. Cette étape peut être réalisée par action de l'acide chlorhydrique dans le dioxane dans le cas d'une extraction ou de chlorure de sodium / acide acétique glacial ou d'eau oxygénée à pH basique (pH = 11,5) dans le cas d'une destruction des lignines [9]. La cellulose est ensuite obtenue à partir de l'holocellulose par extraction des hémicelluloses, le plus souvent par extractions successives des hémicelluloses de bas, moyen et haut poids moléculaire, par action de solutions basiques de concentrations croissantes : tout d'abord KOH à 0,1%, puis NaOH à 1% et NaOH à 18%

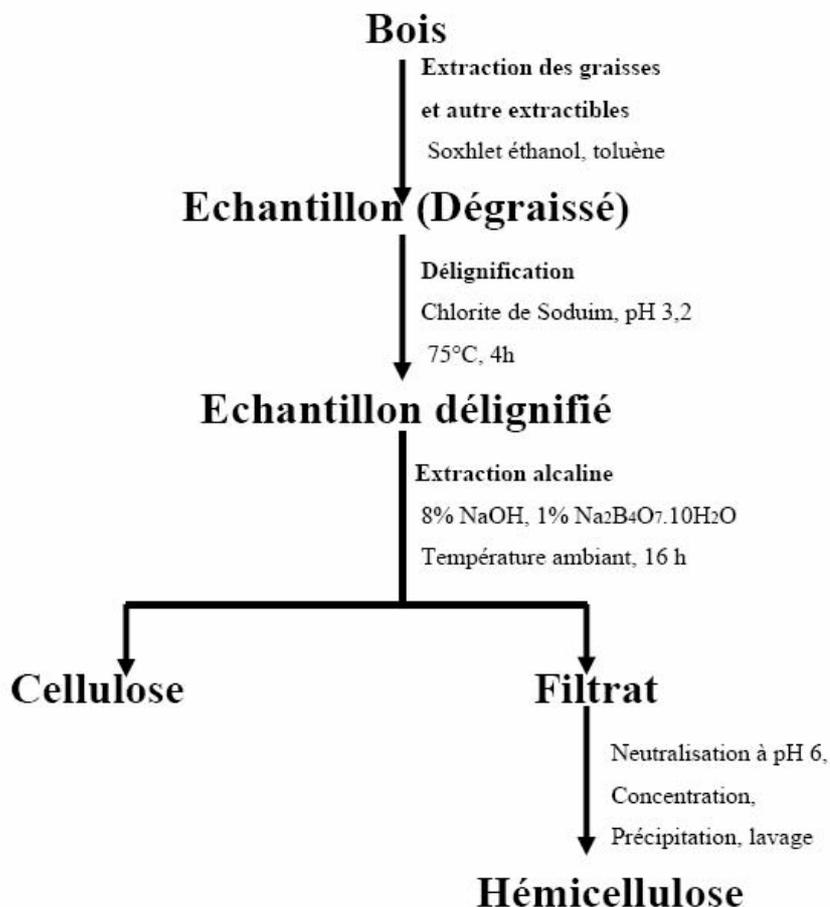


Figure I.11 : Protocole d'obtention de cellulose par traitements chimiques [8].

La deuxième voie la plus utilisée est le fractionnement de la biomasse ; il s'agit d'un traitement physico-chimique appelé explosion à la vapeur. Elle consiste en la solubilisation par de la vapeur d'eau à très haute température et sous forte pression des différents

constituants des échantillons étudiés. Une représentation du principe de l'explosion à la vapeur est schématisée sur la figure I.12 [10].

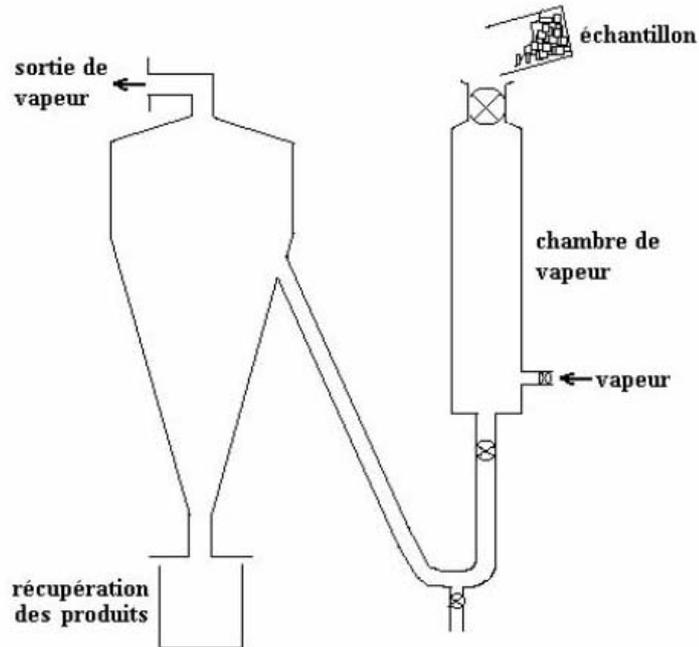


Figure I.12 : Schéma simplifié du dispositif d'extraction à la vapeur [10].

I.4 Dissolution de la cellulose

I.4.1 Réactivité

La conformation spatiale de la cellulose contrôle ses propriétés physiques et chimiques. La région amorphe est beaucoup plus réactive que la région cristalline [11]. C'est pour cette raison qu'il est préférable de traiter préalablement la cellulose de manière à détruire les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires si l'on veut la modifier chimiquement. Ce traitement doit permettre de casser les liaisons hydrogène de la cellulose de manière à ce que les hydroxyles soient libres et donc plus réactifs.

I.4.2 Activation

L'activation de la cellulose correspond à un traitement du polymère préalable à sa dissolution ou à sa modification. Le traitement le plus classique consiste en l'immersion de la

cellulose pendant une minute dans une solution acide (acide sulfurique) suivie d'une filtration et du séchage du résidu à 40°C. Ce traitement conduit à l'« hydrocellulose de Girard » [12], qui est partiellement hydrolysée. L'activation acide permet de casser les liaisons hydrogène ainsi qu'une partie des liaisons glycosidiques. Le résultat de cette activation est le gonflement des fibres et la diminution du DP.

D'autres méthodes mettent en jeu l'immersion de la cellulose dans une solution de soude à 18% [13] pour permettre le gonflement de la cellulose. Ensuite des lavages successifs avec des solvants déshydratants tels que le méthanol, l'acétone et l'hexane, puis le stockage au dessiccateur permet d'éviter la réhydratation de l'échantillon. La cellulose peut de surcroît être activée par séchage à 105°C pendant 3 heures afin d'éliminer l'eau naturellement adsorbée [14].

I.4.3 Solvants de la cellulose

Il existe plusieurs systèmes de solvant utilisés pour la dissolution de la cellulose. Citons :

- Les solvants aqueux : Ce sont des solutions aqueuses très concentrées d'acides (sulfurique, nitrique...) [16,17] de bases (potasse, hydrazine...), de sels (iodure de sodium...) [18] ou de N-méthylmorpholine-N-oxyde [18,19]. Cependant, pour la plupart, ces solvants provoquent une importante dégradation de la cellulose. De plus, la présence d'eau limite l'éventail de modifications chimiques applicables à de tels systèmes.
- Les systèmes de solvant à base de DMSO tels que le DMSO/paraformaldéhyde [20,19], le DMSO / paraformaldéhyde / thiamine.acide chlorhydrique [21], le DMSO / fluorure de tetrabutylammonium trihydrate [22], le DMSO/méthylamine [16,17], le DMSO/dioxyde d'azote. [20] Par analogie, on rencontre aussi le DMF/dioxyde d'azote [16].
- Les systèmes de solvants contenant un halogénure de lithium (le plus souvent, il s'agit de chlorure de lithium mais le bromure de lithium est aussi utilisé en présence du N,N-diméthylacétamide [DMA]) [23,24]. Le chlorure de lithium peut être associé à différents solvants (DMSO [25], 1-méthyl-2-pyrrolidinone [NMP] [16], 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone [DMI]) [26].

I.4.4 Dissolution de la cellulose dans LiCl/DMA

Comme nous l'avons déjà rappelé [23,24] on utilise un mélange constitué de chlorure de lithium et de N, N-diméthylacétamide (LiCl/DMA). Ce dernier a l'avantage de donner une solution homogène de cellulose, de ne pas la dégrader [27,28] et de ne pas limiter les réactions chimiques applicables au système. Il permet d'obtenir des solutions de cellulose très concentrées. De plus, il a été montré que ce solvant n'altère pas la cellulose et ne la dégrade que très peu [29]. Il s'agit en fait d'un solvant complexant ; le lithium permet de rompre les liaisons hydrogène, qui rigidifient la structure de la cellulose et empêchent sa dissolution, par complexation des hydroxyles. Le DMA permet la solvataion du complexe LiCl-cellulose. (figure I.13) [30].

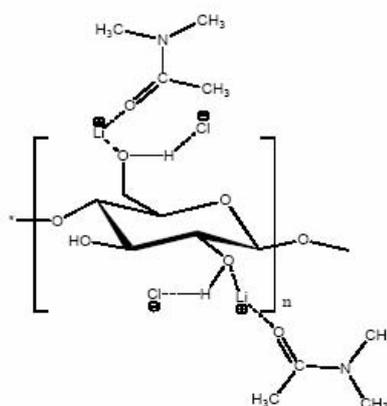


Figure I.13 : Cellulose dissoute dans LiCl/DMA [14].

D'autres solvants peuvent aussi être utilisés sans altération de la cellulose, comme les mélanges LiCl/DMI (1,3-diméthyl-2-imidazolidinone) [31] ou fluorure de tetrabutylammonium trihydrate/DMSO [32]. Cependant, c'est le système LiCl/DMA précédemment décrit qui est le plus utilisé, non seulement pour la modification chimique de la cellulose, mais aussi pour son analyse qualitative [3].

I.5 Modifications chimiques de la cellulose

Les modifications de la cellulose les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérisation des ses groupements hydroxyles. Il existe également d'autres types de transformation, tels que la déoxyhalogénéation et l'oxydation. Les résultat de ces

transformations sont utilisés dans le domaine industriels (textiles, peintures [33], vernis [34], ...) et dans la chimie organique (phases stationnaires chirales pour chromatographie [35], bases de Schiff [23]...).

Nous citons ci-dessous quelques exemples de transformations de la cellulose et leurs intérêts

* Après nitration des fonctions alcool par l'acide nitrique (figure I.14), le nitrate de cellulose appelé "nitrocellulose" sert dans l'industrie des explosifs (fulmi-coton, coton-poudre, "plastic") [24]



Figure I.14 : Réaction de nitration de la cellulose.

* L'anhydride acétique (figure I.15) conduit à un acétate à partir duquel on obtient le rhodoïd présent dans les films photographiques, par exemple et une fibre textile l'acétate de rayonne [24].

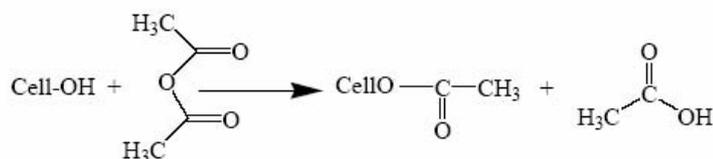


Figure I.15 : Préparation de l'acétate de cellulose.

*La cellophane et la rayonne viscosse sont constituées de fibres de cellulose régénérées, partiellement dépolymérisées et obtenues à partir d'une solution de xanthate de cellulose (ester d'un acide soufré) (figure I.16) [24]

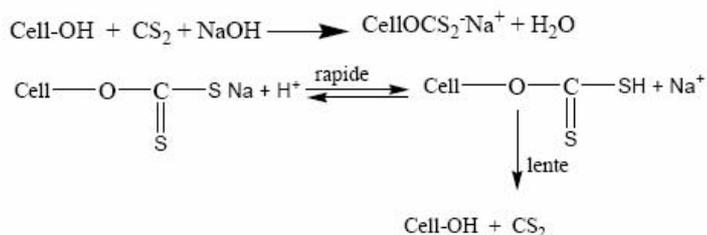


Figure I.16 : préparation de xanthate de cellulose.

* D'autres dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose et la carboxyméthylcellulose sont utilisés comme épaississants dans l'industrie des peintures [24].

*La copolymérisation de la cellulose avec des monomères tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou les dérivés sulfoniques de l'acrylamide conduit à de la cellulose greffée qui

sert d'échangeurs d'ions. Avec des monomères tels que le styrène, l'acrylonitrile ou le méthacrylate de méthyle, des composites thermoplastiques sont fabriqués [24].

Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la figure I.17 [38].

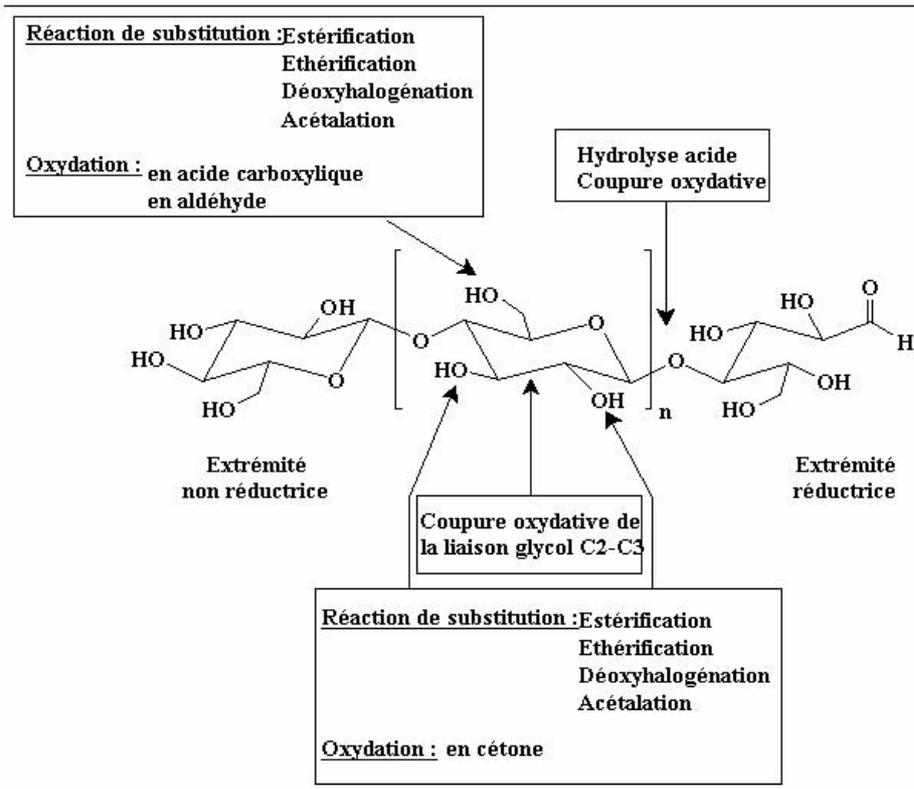


Figure I.17 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère [38].

Ces modifications de la cellulose, peuvent être classer en deux catégories :

- Les modifications du squelette de la cellulose. (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la fonction alcool primaire,...).
- Les greffages de groupements sur les fonctions hydroxyles de la cellulose. (estérification, éthérisation,...).

I.5.1 Modifications du squelette de la cellulose

I.5.1.1 Les celluloses oxydées

La cellulose peut être considérée comme un polytriol, possédant une fonction alcool primaire et deux hydroxyles secondaires contigus.

Tahiri et coll. [37] ont réalisé l'oxydation de l'hydroxyle primaire, qui se présente sur le carbone C-6 du squelette cellulosique pour le transformer en acide carboxylique par action d'une quantité catalytique du sel d'oxoammonium 2, 2, 6, 6-tetraméthyl-1-piperidine (TEMPO) en milieu aqueux, en présence de bromure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Le produit obtenu est un sel sodique du polymère d'acide glucuronique, qui est soluble dans l'eau. Les conditions réactionnelles et le produit obtenu sont représentés sur la figure I.18.

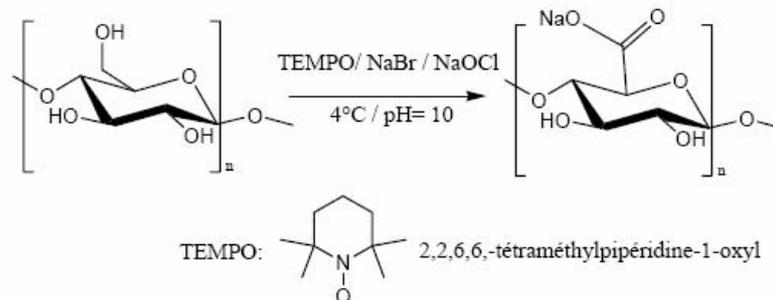


Figure I.18 : Oxydation de la cellulose en sel sodique de l'acide polyglucuronique par action du TEMPO [37].

D'autres réactifs tel que N_2O_4 dans le chloroforme sont utilisés pour obtenir l'acide polyglucuronique.

Pour les hydroxyles secondaires le periodate de sodium ($NaIO_4$) permet la déstructuration de la cellulose par rupture de la liaison C-2--C-3 et oxydation des alcools en aldéhydes cette réaction est appelée oxydation periodique. (figure I.19).

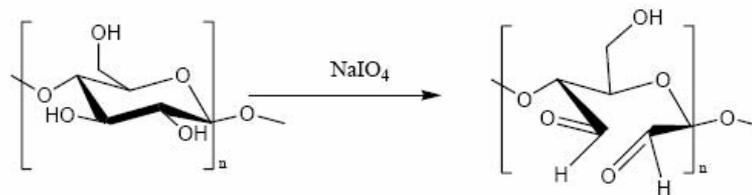


Figure I.19 : Oxydation de la cellulose en 2,3-dialdéhyde cellulose par action du periodate de sodium.

On peut réaliser des coupures oxydatives sur la cellulose, à l'aide du nitrate d'ammonium cérique (CAN) qui va, comme dans le cas du periodate de sodium, entraîner la rupture de la liaison C-2-C-3 pour former une fonction aldéhyde et une fonction radicalaire sur un carbone portant un groupement hydroxyl (figure I.20) [38]. Ce composé est ensuite greffé par l'acrylonitrile qui, après polymérisation, conduit à la formation d'un copolymère greffé : cellulose/polyacrylonitrile.

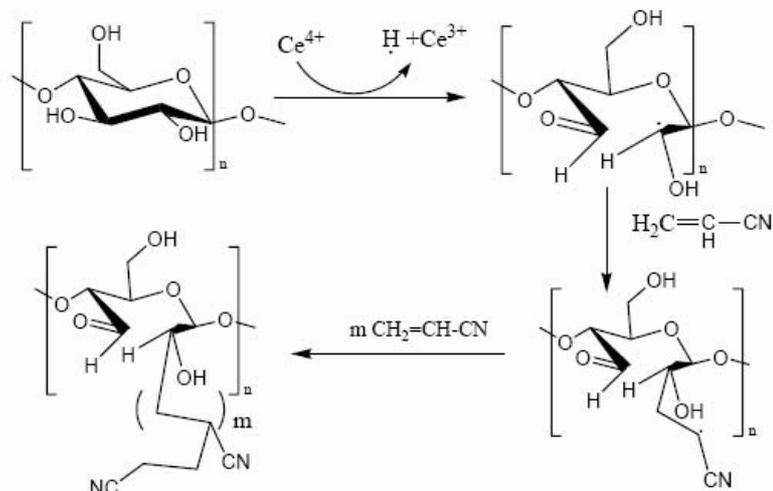


Figure I.20 : Oxydation de cellulose par le nitrate d'ammonium cérique [38].

On peut aussi transformer les fonctions alcooliques en position 2 et 3 en cétones. Dans ce cas, la 6-O-méthylcellulose, mise en présence de permanganate de potassium, conduit à la formation d'une dicétone de méthylcellulose (figure I.21) [39].

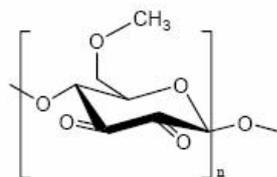


Figure I.21 : Représentation de la 2,3-dicéto-6-O-méthylcellulose [39].

I.5.1.2. Les désoxycelluloses

Les désoxycelluloses sont des molécules de cellulose dans lesquelles on a retiré ou remplacé une ou plusieurs fonctions alcool [23,34]. Ces produits ont des applications biologiques (anti-inflammatoires, anticoagulants, antibiotiques), et chimiques (échangeurs d'ions chélatants, systèmes oxydo-réducteurs).

- **La désoxyhalogénéation.**

La préparation des dérivés halogénés de la cellulose a été étudiée le plus souvent en solvant non aqueux (comme le système LiCl/DMA). Les dérivés halogénés jouent le rôle de la matière première dans les réactions de substitutions pour fonctionnaliser la cellulose. Cette réaction a préférentiellement lieu sur le carbone 6, puis sur la position 3, mais il n'est pas reporté dans la littérature de substitution en C-2 de plus, la réaction sur le carbone 3 entraîne une inversion de Walden (figure I.22) [40]. La disubstitution peut être réalisée par action, en phase homogène, du chlorure de sulfuryl ou du mélange tribromoimidazole/triphénylphosphine sur la cellulose [41].

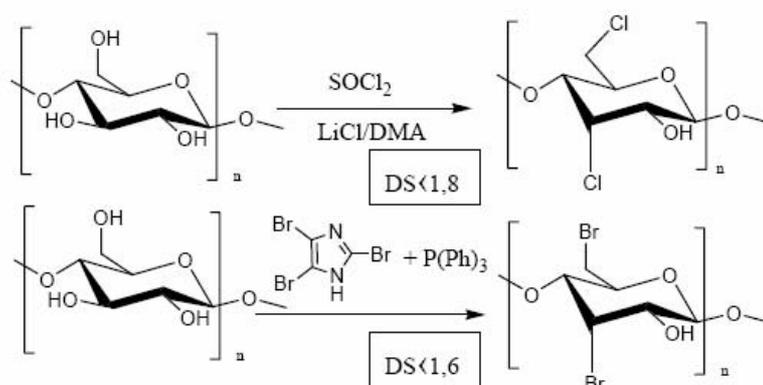


Figure I.22 : Exemples de désoxyhalogénéation de cellulose (DS : degré de substitution).

- **L'amination.**

La réalisation de cette réaction a été faite par Tiller et coll [42]. Par la protection des positions 2 et 3, et tosylation de la position 6. Cette position 6 est substituée par une diamine en milieu basique pour donner un composé cellulosique aminé. La chaîne fixée est, dans ce cas, une longue chaîne aminée en position terminale ou une polyamine aromatique (figure I.23) [43]. Ces aminocelluloses ont été synthétisées pour servir de support pour l'immobilisation d'enzymes utilisées comme capteurs biologiques.

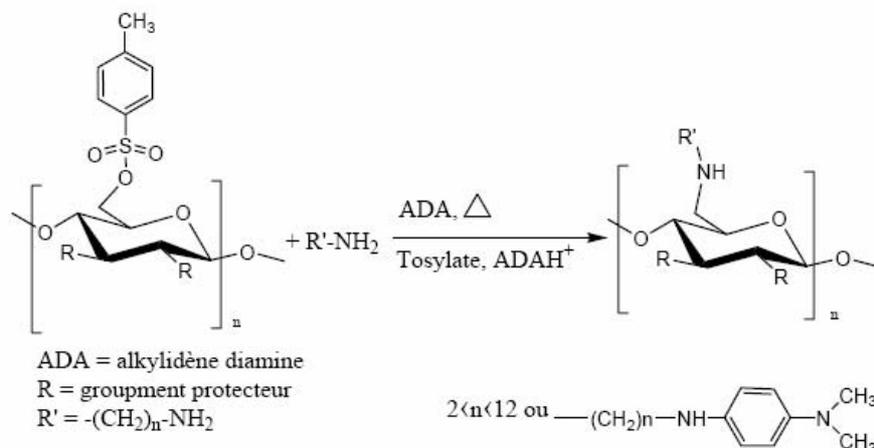


Figure I.23 : Méthode d'obtention d'aminocellulose [43].

I.5.2. Modifications des groupes hydroxyles de la cellulose

I.5.2.1. Éthers de cellulose et analogues

La cellulose peut être éthérisée par les halogénures. Dans la plupart des cas, les chaînes greffées sont elles-mêmes fonctionnalisées par des fonctions carboxyliques (carboxyméthylcellulose CMC) ou des groupements hydroxyles (hydroxypropylcellulose HPC, hydroxyéthylcellulose HEC).

La carboxyméthylation de la cellulose est réalisée par action de l'acide monochloroacétique sur la cellulose en présence d'une base (la soude par exemple) [44]. Cette CMC peut être ensuite modifiée par amidation de la fonction carboxylique par une amine à longue chaîne (en phase homogène), comme l'indique la figure I.24 [45]. Le produit ainsi obtenu est un polymère ayant des propriétés hydrophobes.

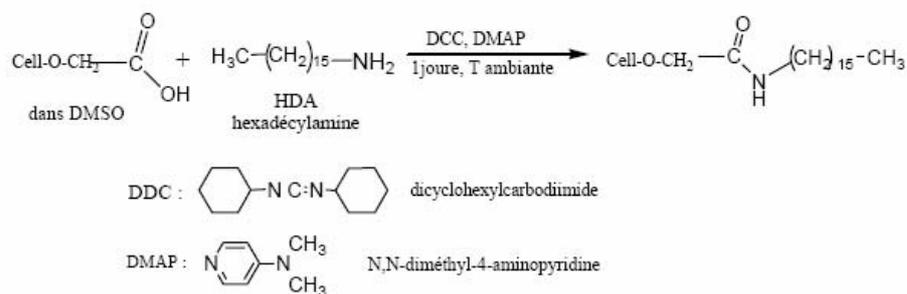


Figure I.24 : Hydrophobation de carboxyméthylcellulose [45].

Heinze et coll [46] ont réalisé la synthèse de dérivés celluloses photosensibles par étherification, à partir de la cellulose non-modifiée, en présence du chlorure du 4,4'-bis(diméthylamino) diphénylméthane en phase homogène, en utilisant la triéthylamine (TEA) comme base (figure I.25).

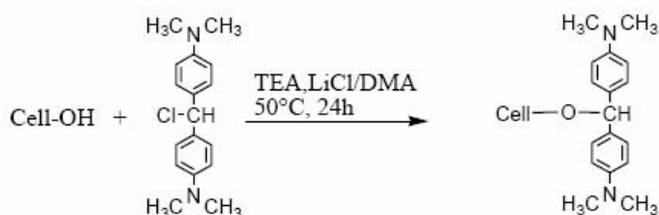


Figure I.25 : Synthèse de dérivés celluloses photosensibles [46].

Liu et coll [47] ont réalisé la silylation de la cellulose, en phase homogène dans le système de solvant LiCl/DMA. Pour cela, ils ont utilisé deux types de chlorosilanes ; le chloropropyltrichlorosilane et le chloropropyltriéthoxysilane, en présence de pyridine comme catalyseur (figure I.26).

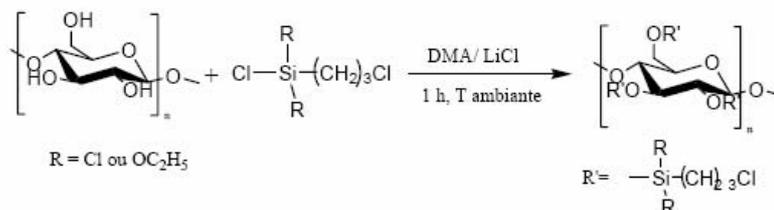


Figure I.26 : Silylation de la cellulose [47].

Ce produit subit ensuite une autocondensation par hydrolyse dans l'eau distillée entraînant la formation du composé greffé-polymérisé, dont la structure hypothétique est représentée par la figure I.27. Par leur caractère hydrophobe, leur excellente stabilité et une faible capacité d'adsorption, ces dérivés celluloses sont de bons candidats pour une utilisation en tant que phase stationnaire pour chromatographie d'exclusion stérique.

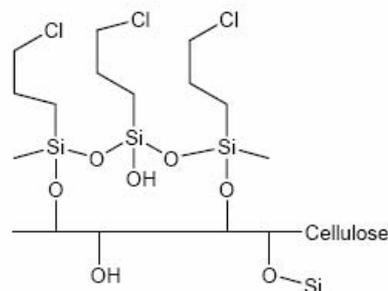


Figure I.27 : Structure hypothétique du polymère après autocondensation [47].

La silylation de la cellulose est surtout utilisée dans le cadre de ses modifications régiosélectives. La sélectivité des modifications peut être contrôlée par la variation du milieu réactionnel. En effet, dans les systèmes LiCl/DMA/pyridine ou NMP/NH₃, la silylation est orientée vers les positions 6 et 2 ou 6 respectivement (figure I.28) [48].

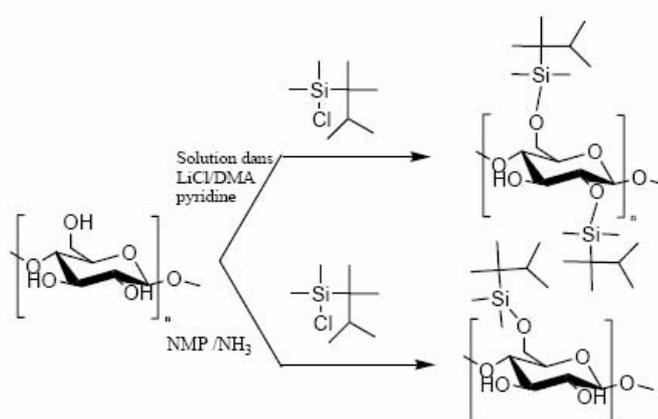


Figure I.28 : Régiosélectivité de la silylation de cellulose en fonction du milieu réactionnel [48].

Les groupements silylés peuvent jouer le rôle de groupements protecteurs ou d'agent activant selon les substituants présents sur l'atome de silicium.

Talába et coll [49] ont aussi rapporté la synthèse d'éthers de cellulose fonctionnalisés par des sulfates, par action, en phase homogène, du 2-bromoéthanesulfonate de sodium sur la cellulose. La réaction est catalysée par la pyridine. Les hydroxyles restants sont alors étherifiés par des bromures d'alkyles à 10 ou 12 carbones, toujours en présence de pyridine. Les dérivés cellulosiques hydrosolubles ainsi obtenus ont été étudiés du point de vue de leurs propriétés tensioactives (figure I.29).

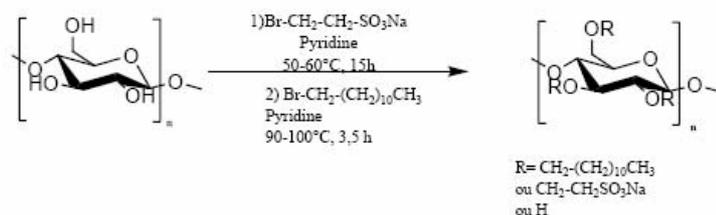


Figure I.29 : Synthèses des tensioactifs cellulosiques [49].

I.5.2.2. Esters de cellulose et analogues

Les méthodes d'obtention des esters sont extrêmement nombreuses. On peut distinguer deux types d'ester ; esters cellulosiques inorganiques et esters cellulosiques organiques.

I.5.2.2.1. Esters inorganiques de cellulose

Les esters inorganiques de cellulose représentent une grande famille de dérivés de la cellulose. Ces esters peuvent être synthétisés, par exemple, par réactions de phosphorylation [50], de sulfatation ou de nitration. Les produits obtenus sont respectivement des agents potentiellement anticoagulants [51] ou ayant de bonnes propriétés filmogènes (ex : tosylcelluloses) [52] ou utilisés dans le domaine des explosifs [53], ils sont également utilisés comme vernis à bois (vernis nitrocellulosiques).

I.5.2.2.2. Carbamates de cellulose

La synthèse de carbamates jouent un rôle très important dans le cadre des modifications de cellulose. La synthèse des carbamates aromatiques de cellulose réalisée par Williamson et coll. [54] à l'aide de l'action d'un isocyanate sur la cellulose en présence de pyridine et en phase homogène (figure I.30). Ces carbamates de cellulose sont le plus souvent utilisés comme phase stationnaire chirale pour la séparation d'énantiomères en chromatographie liquide [55].

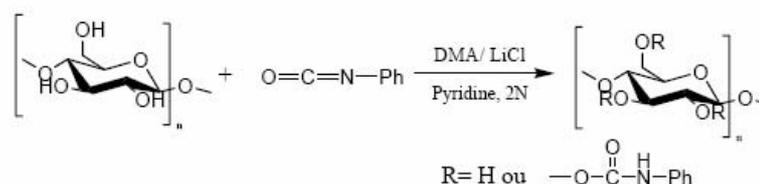


Figure I.30 : Synthèse de carbamates de cellulose [54].

I.5.2.2.3. Esters organiques de cellulose

Dans ce travail, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la synthèse des esters carboxyliques de cellulose. Les méthodes d'obtention d'esters sont très nombreuses. Un schéma général est représenté sur la figure I.31.

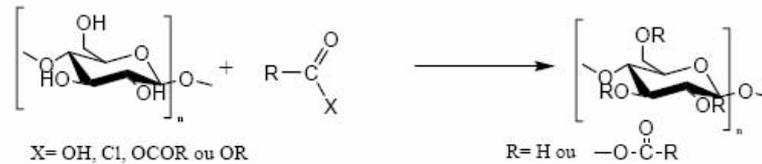


Figure I.31 : Schéma général de la synthèse des esters de cellulose.

I.5.2.2.3.1. Acylation directe de cellulose à partir d'acides carboxyliques

L'estérification directe de la cellulose, nécessite d'utiliser un catalyseur, en présence d'agents de condensation, tel que le DCC, en milieu basique (figure I.32) [56].

Le DCC permet la synthèse de l'anhydride, entraînant la formation de dicyclohexylurée, produit de l'hydratation du DCC.

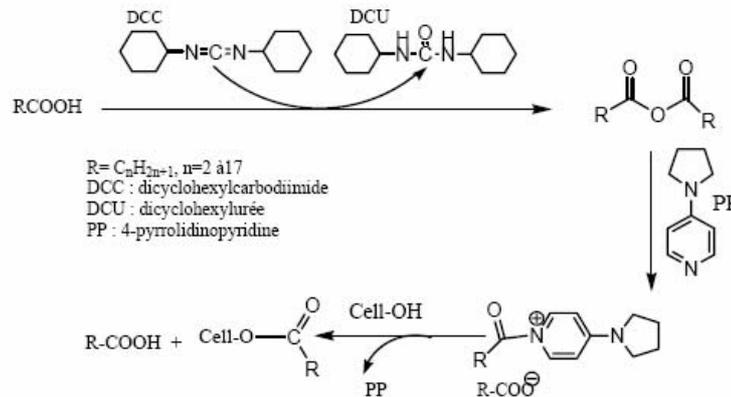


Figure I.32 : Acylation de cellulose [56].

Une autre méthode utilise les chlorures d'acides méthanesulfonique et *para*-toluènesulfonique [57]. Ces chlorures d'acides sulfoniques jouent le même rôle que le DCC, et la pyridine est utilisée pour les mêmes raisons que la PP. La pyridine permet également de fixer l'acide chlorhydrique formé lors de la synthèse *in situ* de l'anhydride tosyl-carboxylique (figure I.33).

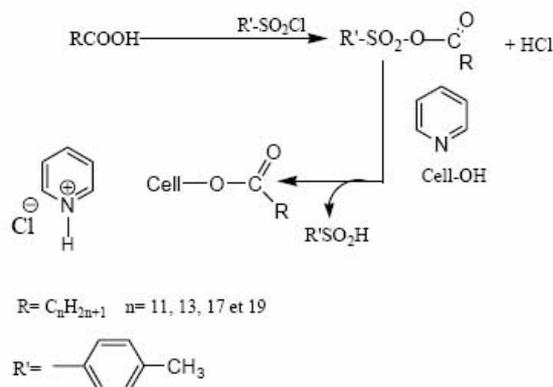


Figure I.33 : Acylation de cellulose en présence du couple R'SO₂Cl/Pyridine [57].

I.5.2.2.3.2. Acylation de cellulose à partir d'anhydrides carboxyliques

L'une des voies les plus importantes est l'utilisation des anhydrides. Ceux-ci peuvent être employés seuls [11,22, 58, 59] ou avec un catalyseur tel que la triéthylamine [60], le chlorure de *paratoluènesulfonyl*e [61] ou plus couramment la pyridine [25,61]. Tosh et Saikia [62] ont suggéré un mécanisme pour cette réaction, qui passe par l'intermédiaire acylpyridinium permettant l'acylation par l'anhydride pentanoïque (figure I.34).

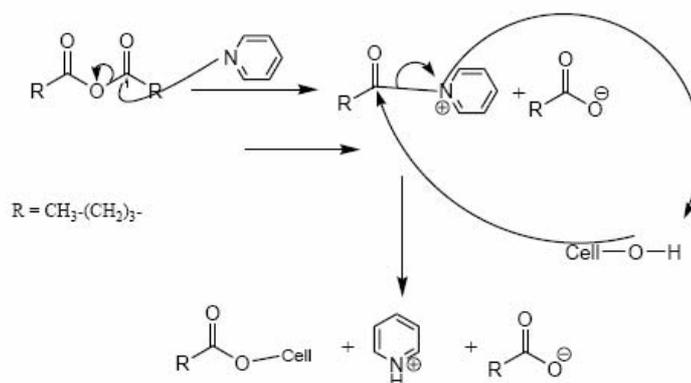


Figure I.34 : Mécanisme partiel de l'acylation de cellulose par des anhydrides carboxyliques en présence de pyridine [62].

Cette même réaction peut être menée en présence du chlorure d'acide *p*-toluènesulfonylique (TsCl) à la place de la pyridine [63]. Dans le cas de l'utilisation de l'anhydride acétique, cette réaction peut être réalisée en l'absence totale de catalyseur [64,65].

Vaca-Garcia et coll [66] ont réalisé la synthèse d'esters mixtes de cellulose par action d'un acide gras et d'anhydride acétique par utilisation de quantités catalytiques de HClO_4 , comme l'indique la figure I.35. Cette réaction a été réalisée en phase homogène et en phase hétérogène.

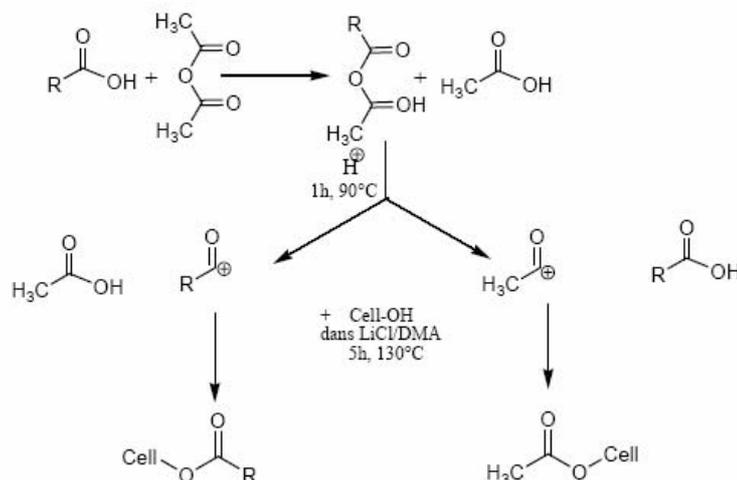


Figure I.35 : Synthèse d'esters mixtes de cellulose en milieu acide [67].

I.5.2.2.3.3. Acylation de la cellulose par des chlorures d'acides carboxyliques

La plupart des réactions d'acylation de la cellulose par les chlorures d'acides carboxyliques s'effectuent en présence d'une base de type pyridine [68]. L'acide chlorhydrique, qui se dégage au cours de la réaction, peut entraîner la diminution du degré de polymérisation de la cellulose par rupture des liaisons osidiques. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'ajouter une base au milieu réactionnel pour neutraliser cet acide au fur et à mesure de sa formation. (figure I.36)

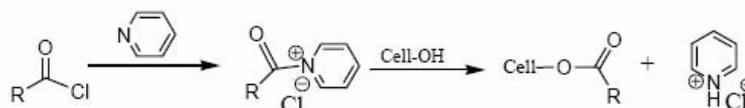


Figure I.36 : Estérification de cellulose par la procédure chlorure d'acide / pyridine [68].

D'autres bases ont été employées telles que la triéthylamine [69]. Dans ces conditions, les temps de réaction sont compris entre 2 et 24 heures.

I.5.2.2.3.4. Acylation de cellulose par transestérification

Cette méthode est réalisée par action d'un ester d'acide carboxylique sur la cellulose. Les esters vinyliques sont utilisés dans les réactions de transestérification car l'alcool formé au cours de cette réaction se tautomérise en acétaldéhyde, ce qui déplace l'équilibre de la réaction vers l'ester de cellulose (figure I.37).

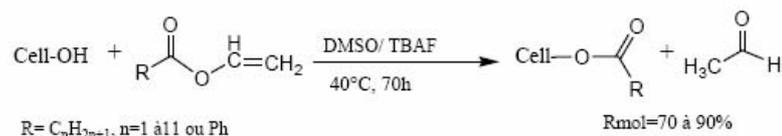


Figure I.37 : Obtention d'esters de cellulose par transestérification [34].

I.6. Purification des esters de cellulose

Pour la purification des esters de cellulose, la littérature rend compte de trois méthodes :

- Le lavage des esters solides ; si la réaction se déroule en phase homogène, l'ester est préalablement précipité à l'eau. Le solide est lavé avec de l'eau (esters à courte chaîne) [69] ou avec un solvant organique comme le méthanol ou l'éthanol, isopropanol, éther diéthylique) dans le cas d'un ester à chaînes courte ou longue [22,67].
- La méthode par dissolution-précipitation : l'ester gras de cellulose est dissous dans un minimum de chloroforme puis précipité avec du méthanol ou de l'éthanol. Cette manipulation est répétée plusieurs fois [70, 71].
- L'extraction au Soxhlet ; c'est la méthode la plus couramment rencontrée. Le solvant d'extraction utilisé peut être de l'eau dans le cas d'agents acylants à courte chaîne [63]. Dans tous les cas de longueur de chaîne, on peut utiliser du méthanol [72] ou un mélange d'éthanol et d'acétone [66].

I. 7 Caractérisation des esters de cellulose

I. 7. 1. Le degré de substitution

L'une des caractéristiques des esters de cellulose est leur degré de substitution (DS). Celui-ci correspond au nombre moyen de chaînes greffées sur une unité anhydroglucose. Il est donc compris entre 0 et 3. Il existe plusieurs méthodes de détermination du DS. La volumétrie est la méthode la plus classique [14, 15, 59, 77].

L'ester de cellulose est saponifié puis on procède à un dosage en retour de la solution résultante. La RMN du proton et l'analyse élémentaire sont également utilisées pour la détermination du DS [11, 22, 74].

Une autre méthode, apparentée à la volumétrie, consiste en l'aminolyse des alkanoates de cellulose par action de pyrrolidine, en présence de pyridine comme catalyseur, à 80°C. Les quantités d'alkylpyrrolidine sont ensuite déterminées par analyse en chromatographie phase gazeuse, de cette façon, le DS est calculé [75].

La RMN du proton peut aussi être utilisée pour déterminer le degré de substitution dans le cas d'esters cellulosiques solubles dans les solvants organiques deutérés. Cette méthode est basée sur le rapport des intégrations des protons des chaînes greffées sur celles des protons glucidiques [57].

Toutes ces études aboutissent aux mêmes résultats : le groupement hydroxyle primaire (en position 6) est estérifié préférentiellement, les hydroxyles en position 2 puis 3 sont ensuite substitués.

I. 7. 2. Le degré de polymérisation

Le degré de polymérisation (DP) des esters de cellulose peut être déterminé par viscosimétrie. Elle est soit réalisée après saponification de ces esters et analyse de la cellulose résiduelle soit directement sur des esters cellulosiques [76]. Il peut aussi être déterminé par chromatographie de perméation de gel directement sur les dérivés cellulosiques [57].

I.8. Utilisation de la cellulose

I.8.1. La cellulose comme emballage

Les matières plastiques synthétiques, sont d'origine de la chimie du pétrole. On les retrouve dans de nombreux produits de consommation courante tels que les emballages, les bâtiments, les travaux publics (BTP), l'ameublement, le transport, le médical,....

Cependant, la grande stabilité physique et chimique des emballages plastiques pose un réel problème de l'élimination de leurs déchets.

Dans ce contexte, l'élaboration de nouveaux emballages biodégradables ou comestibles constitue un choix très intéressant afin de réduire le volume de déchets de matériaux d'emballage synthétiques. La caractéristique la plus intéressante des emballages à base de biopolymère est leur biodégradabilité [78].

Les matériaux biodégradables sont constitués de macromolécules naturelles appelées biopolymères, tels les polysaccharides (celluloses et dérivés, amidons et dérivés, chitine et chitosane, etc...), les protéines (gélatine, gluten, etc.), les composés lipidiques (cires, acides

gras et dérivés, etc...) et les polyesters (poly-(3-hydroxybutyrate) (PHB) ou (poly-(3-hydroxyvalérate) (PHV), poly (acide lactique) (PLA), etc. Les biopolymères d'origine naturelle sont utilisés en tant que films comestibles ou biodégradables, ils peuvent être classés comme le montre la Figure I.38.

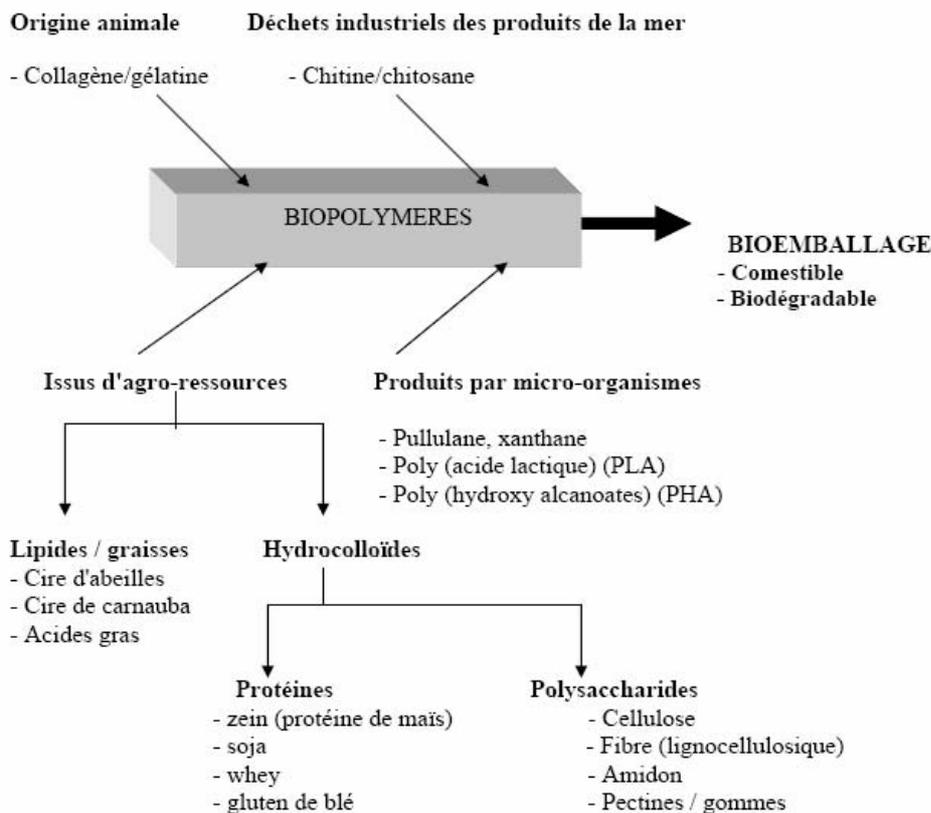


Figure I.38. Polymères biodégradables qui utilisés pour l'emballage comestible ou biodégradable [78].

Comme tout les polyosides, la cellulose est sensible et se dégrade par traitement chimique, les réactions de dégradation sont limitées et plus lentes que sur les autres polysaccharides en raison de la cristallinité de la cellulose. Ainsi, en milieu acide, l'hydrolyse de la liaison osidique se fait dans la zone amorphe de la cellulose, cette hydrolyse dépend de la température, de concentration de l'acide et de la durée de traitement. En milieu alcalin, la cellulose peut aussi être dégradée en fonction de la concentration en soude et de la température. La plus grande dégradation observée en milieu alcalin est le peeling. Il s'agit

d'une élimination progressive d'unités anhydroglucose à partir de l'extrémité réductrice des chaînes de la cellulose. (figure I.39)

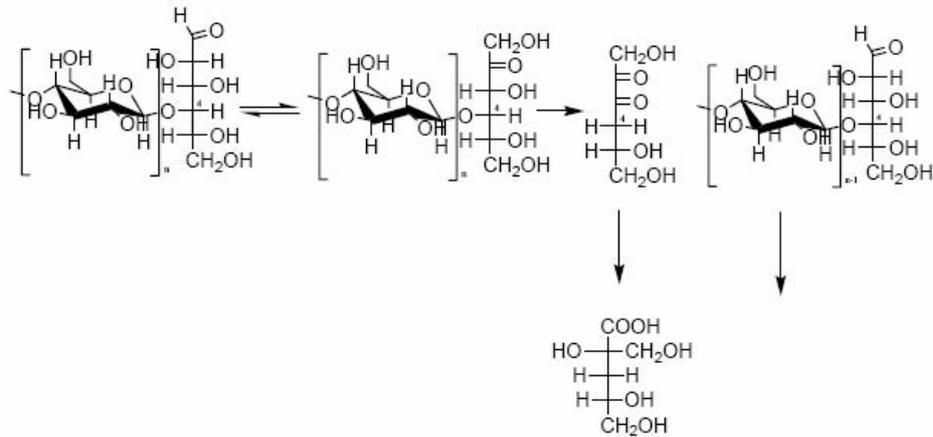


Figure I.39 : Mécanisme de peeling de la cellulose [79].

I.9. Matériaux composites

Les matériaux renforcés ou structurés par des microfibrilles sont appelés matériaux composites. L'utilisation des fibres naturelles (fibres de cellulose) comme élément de renfort de matériaux composites à base de matrices macromoléculaires sont recyclables, contrairement à leurs homologues à base de fibre de verre. De plus, les fibres de cellulose présentent beaucoup d'autres avantages:

- Une faible densité,
- Sont obtenues à partir d'une source renouvelable,
- Sont disponibles à travers le monde sous différentes formes et à faible coût.

P. GATENHOLM [80] décrit l'utilisation des fibres naturelles et donc biodégradables, telles que les fibres de cellulose, comme charge de renfort pour des matériaux composites à base de polymères biodégradables tels que le polyhydroxybutyrate ou le polyhydroxyvalérate.

L'un des problèmes rencontrés dans l'utilisation de telles charges réside dans la difficulté à assurer une bonne dispersion de la charge dans le matériau composite. Le phénomène d'agglomération de la charge est notamment observé avec les fibres de cellulose utilisées comme charge des matrices en résine thermoplastique. Une mauvaise dispersion de la charge dans la matrice d'un matériau composite affecte sérieusement les propriétés mécaniques de

celui-ci. Pour améliorer la dispersion des fibres, il a été proposé de modifier chimiquement ou d'hydrolyser les fibres de cellulose. Toutefois, pour obtenir un matériau à propriétés améliorées par des charges de renfort, il est nécessaire d'ajouter une quantité importante de fibres. L'utilisation de microfibrilles permet d'améliorer les propriétés du matériau renforcé avec un faible taux de charge, si les microfibrilles sont convenablement dispersées dans le matériau. Une telle dispersion est souvent difficile à obtenir.

Les microfibrilles présentent à leur surface des groupes hydrocarbonés qui permettent leur dispersion dans des matériaux pouvant être mis en forme pour la réalisation d'articles variés, tels que pièces moulées, films, fibres, fils, joncs, membranes,....

L'addition de microfibrilles de cellulose à surface modifiée a comme effet l'amélioration des propriétés mécaniques de ces matériaux.

Comme matériaux qui peuvent être renforcés par des microfibrilles, on peut citer à titre d'exemple, les esters de cellulose tel que l'acétate de cellulose, les polymères biodégradables tels que les polyhydroxybutyrates, hydroxyvalérates, les résines utilisées en peinture, les colles, les encres.

La modification de surface des microfibrilles permet d'obtenir une très bonne compatibilité entre la charge de renfort et la matrice. Cette compatibilité permet, comme dans l'exemple de l'acétate de cellulose renforcé par des microfibrilles à surface modifiée par des groupements acétates, d'obtenir un matériau composite translucide et même transparent. En outre, elle permet d'obtenir une très bonne dispersion des microfibrilles dans la matrice.

Les microfibrilles peuvent être présentes dans les matériaux composites à des concentrations très variables, depuis quelques pourcents en poids jusqu'à 200 % en poids par rapport à la matrice [81].

La dispersion des microfibrilles dans la matrice des matériaux composites peut être réalisée selon les procédés connus d'incorporation des charges dans une matrice.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N.E. Suyatma, Thèse d'état, université de Reims. (2006)
- [2] PJ Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell University, New York, chap 6, (1961).
- [3] MR Kasaai, J. Appl. Polym. Sci., (2002), 86, 2189-2193.
- [4] T Röder; B Morgenstem; N Schelosky; O Glatter, Polymer, (2001), 42, 6765-6773.
- [5] LM Kroon-Batenburg; B Bouma; J Kroon, Macromol, (1996), 29, 5695-5699.
- [6] AC O'Sullivan, Cellulose, (1997), 4, 173-207.
- [7] JF Kadla; RD Gilbert, Cellulose Chem. and Technol., (2000), 34, 197-216.
- [8] RC Sun ; JM Fang ; J Tomkinson ; CAS Hill, J. Wood Chem. Technol., (1999), 19, 287-306.
- [9] RL Whistler; MS Feather, Methods Carbohydr. Chem., (1965), 5, 144-145.
- [10] M Ibrahim; WG Glasser, Bioresource Technol., (1999), 70, 181-192.
- [11] AM Regiani, E Frollini, GA Marson, OA El Seoud, Second International Symposium on Natural Polymers and composites, (1998), 235-239.
- [12] A Girard, Ann. Chim. Phys., (1881), 24, 333.
- [13] HS Kwatra ; JM Caruthers ; BY Tao, Ind. Eng. Chem. Res., (1992), 31, 2647-2651.
- [14] P Talába ; I Sroková ; P Hodul ; A Ebringerová, Chem. Papers, (1996), 50, 365-368.
- [15] AF Turbak ; RB Hammer ; RE Davies ; HL Hergert, Chemtech, (1980), 10, 51-57.
- [16] TR Dawsey, Applications and Limitations of LiCl/N,N-dimethylacetamide, (1994), 157-171.
- [17] AF Turbak, RB Hammer, RE Davies, HL Hergert, Chemtech, (1980), 51-57.
- [18] T Heinze, T Liebert, P Klüfers, F Meister, Cellulose, (1999), 6, 153-165.
- [19] T Röder, B Morgenstem, Polym, (1999), 40, 4143-4147.
- [20] DC Johnson, MD Nicholson, FC Haigh, Appl. Polym. Symp., (1976), 931-943.
- [21] Y Shigemasa, Y Kishimoto, H Sashiwa, H Saimoto, Polym. J., (1990), 22, 1101-1103.
- [22] T Heinze, R Dicke, A Koschella, A Henning Kull, EA Klohr, W Koch, Macromol. Chem. Phys., (2000), 201, 627-631.
- [23] TL Vigo, N Sschinvala, Polym. Adv. Technol., (1999), 10, 311-320.
- [24] TR Dawsey ; CL McCormick, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys., (1990), C30, 405-440.
- [25] Sophie THIEBAUD, Thèse d'état. 31077 Toulouse Cedex.
- [26] A Takaragi, M Minoda, T Miyamoto, HQ Liu, LN Zhang, Cellulose, (1999), 6, 93-102.
- [27] E Sjöholm, K Gustafsson, B Eriksson, W Brown, A Colmsjö, Carbohydr. Polym, (2000), 41, 153-161.

-
- [28] C Vaca-Garcia, S Thiebaud, ME Borredon, G Gozzelino, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (1998), 75, 315-319.
- [29] E Sjöholm; K Gustafsson; B Eriksson; W Brown; A Colmsjö, *Carbohydr. Polym.*, (2000), 41, 153-161.
- [30] B Morgenstern; HW Kammer, *Trends Polym. Sci.*, (1996), 4, 87-92.
- [31] A Takaragi ; M Minoda ; T Miyamoto ; HQ Liu ; LN Zhang, *Cellulose*, (1999), 6, 93-102.
- [32] T Heinze; R Dicke; A Koschella; AH Kull; EA Klohr; W Koch, *Macromol. Chem. Phys.*, (2000), 201, 627-631.
- [33] VS Goncharov, AS Mashikhina, AN Ovchinnikov, AA Vinokurov, VP Tverdokhlebov, IS Garifullin, (2000), brevet n° RU 2148606, application n° RU 1998-120227. CAN 136:103939.
- [34] T Heinze, *Macromol. Chem. Phys.*, (1998), 199, 2341-2364.
- [35] T Kubota, C Yamamoto, Y Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, (2000), 122, 4056-4059.
- [36] A Isogai, *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. DNS Hon ; N Shiraishi, chap 14, *Chemical modification of cellulose*, (2000), pp599-625.
- [37] C Tahiri; MR Vignon, *Cellulose*, (2000), 7, 177-188.
- [38] AJ Varma; MP Kulkarni, *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, 77, 25-27.
- [39] RM El-Khatib, *Carbohydr. Polym.*, (2002), 47, 377-385.
- [40] TL Vigo; N Sachinvala, *Polym. Adv. Technol.*, (1999), 10, 311-320.
- [41] K Furuhashi ; N Aoki ; S Suzuki ; M Sakamoto ; Y Saegusa ; S Nakamura, *Carbohydr. Polym.*, (1995), 26, 25-29.
- [42] J Tiller ; D Klemm ; P Berlin, *Des. Monomers Polym.*, (2001), 4, 315-328.
- [43] P Berlin; D Klemm; J Tiller; R Rieseler, *Macromol. Chem. Phys.*, (2000), 201, 2070-2082.
- [44] T Heinze ; T Liebert ; P Klüfers ; F Meister, *Cellulose*, (1999), 6, 153-165.
- [45] D Charpentier ; G Mocanu ; A Carpov ; S Chapelle ; L Merle ; G Muller, *Carbohydr. Polym.*, (1997), 33, 177-186.
- [46] T Heinze ; U Erler ; U Heinze ; J Camacho ; UW Grunnt ; D Klemm, *Macromol. Chem. Phys.*, (1995), 196, 1937-1944.
- [47] HQ Liu ; LN Zhang, *Chinese J. Polym. Sci.*, (2000), 18, 161-168.
- [48] D Klemm ; T Heinze ; B Philipp ; W Wagenknecht, *Acta Polymer.*, (1997), 48, 277-297.
- [49] P Talába ; I Sroková ; A Ebringerová ; P Hodul ; A Marcincin, *J. Carbohydr. Chem.*, (1997), 16, 573-582.

-
- [50] PL Granja ; L Pouységu ; M Petraud ; B De Jéso ; C Baquey ; MA Barbosa, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2001), 82, 3341-3353.
- [51] T Groth; W Wagenknecht, *Biomaterials*, (2001), 22, 2719-2729.
- [52] J Einfeldt ; T Heinze ; T Liebert ; A Kwasniewski, *Carbohydr. Polym.*, (2002), 49, 357-365.
- [53] H Brocannon, *Ann.*, (1833), 1, 242-245.
- [54] SL Williamson; CL McCormick, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, (1998), A35, 1915-1927.
- [55] B Chankvetadze ; L Chankvetadze ; S Sidamonidze ; E Kasashima ; E Yashima ; Y Okamoto, *J. Chrom. A.*, (1997), 787, 67-77.
- [56] G Samaranayake; WG Glasser, *Carbohydr. Polym.*, (1993), 22, 1-7.
- [57] JE Sealey; G Samaranayake ; JG Todd ; WG Glasser, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, (1996), 34, 1613-1620.
- [58] AM Regiani, E Frollini, GA Marson, GM Arantes, OA El Seoud, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, (1999), 37, 1357-1363 .
- [59] GA Marson, OA El Seoud, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2001), 74, 1355-1360.
- [60] WG Glasser, BK McCartney, G Samaranayake, *Biotechnol. Prog.*, (1994), 10, 214-219.
- [61] B Tosh, CN Saikia, NN Dass, *Carbohydr. Res.*, (2000), 327, 345-352.
- [62] B Tosh; CN Saikia, *Trends in Carbohydr. Chem.*, (1999), 16-17, 143-153.
- [63] B Tosh; CN Saikia; NN Dass, *Carbohydr. Res.*, (2000), 327, 345-352.
- [64] OA El Seoud; GA Marson ; GT Ciacco ; E Frollini, *Macromol. Chem. Phys.*, (2000), 201, 882-889.
- [65] AM Regiani ; E Frollini ; GA Marson ; GM Arantes ; OA El Seoud, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, (1999), 37, 1357-1363.
- [66] C Vaca-Garcia ; S Thiebaud ; ME Borredon ; G Gozzelino, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (1998), 75, 315-319.
- [67] C Vaca-Garcia; ME Borredon, *Bioresource Technol.*, (1999), 70, 135-142.
- [68] WG Glasser, BK McCartney, G Samaranayake, *Biotechnol. Prog.*, (1994), 10, 214-219.
- [69] CJ Malm ; JW Hench ; DL Kendall ; GD Hiatt, *Ind. Eng. Chem.*, (1951), 43, 684-688.
- [70] C Gourson ; R Benhaddou ; R Granet ; P Krausz ; B Verneuil ; P Branland ; G Chauvelon ; JF Thibault ; L Saulnier, *J. Appl. Polym. Sci.*, (1999), 74, 3040-3045.
- [71] C Satgé, thèse de doctorat, Université de Limoges, (2002).
- [72] AM Regiani ; E Frollini ; GA Marson ; OA El Seoud, *Proceedings of the international symposium on natural polymers and composites, 2nd*, Atibaia, Brazil, (1998), 235-239.
- [73] LB Genung, RC Mallatt, *Ind. Eng. Chem.*, (1941), 13, 369-374.

-
- [74] A Senso, P Franco, L Oliveros, C Minguillon, Carbohydr. Res., (2000), **329**, 367-376.
- [75] G Samaranayake ; WG Glasser, Carbohydr. Polym., (1993), **22**, 79-86.
- [76] CL McCormick ; PA Callais, Polymer, (1987), **28**, 2317-2323.
- [77] P Jandura ; B Riedl ; BV Kokta, Polym. Degrad. Stab., (2000), **70**, 387-394.
- [78] Tharanathan, R.N. (2003).. Trends Food Sci. Tech., **14**, 71-78.
- [79] Nevelle, T.P. cellulose: Structure, Properties and behavior in the dyeing process. Dans cellulose dyeing (1995).
- [80] P. GATENHOLM et al (1992). "Biodégradable Natural Composites" J. Appl. Pol. Se. - vol. 45, 1667-1677.
- [81] www.wikipedia.org

Chapitre II

GENERALETES SUR LA PHOTOPOLYMERISATION

II. Notions de photopolymérisation

II.1. Principe de base

Une réaction de photopolymérisation, est une réaction en chaîne dont l'étape d'amorçage est de nature photochimique. Une fois la réaction amorcée, le monomère liquide est transformé en un solide.

Les principaux avantages de ce type de polymérisation sont :

- Absence de solvant dans les formulations, donc pas d'émission de COV (composés organiques volatils).
- Contrôle spatial et temporel de la réaction.
- Faible consommation d'énergie.
- La rapidité du processus de séchage ou du durcissement [1].

II.2. Mécanismes réactionnels

Il existe deux principaux mécanismes de photopolymérisation :

- Le mécanisme cationique
- Le mécanisme radicalaire.

Dans notre cas nous avons utilisé la voie radicalaire

II.2.1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est la plus répandue. Dans le cas particulier des rayonnements ultraviolets, elle concerne les molécules comportant des insaturations vinyliques tels que les acrylates, l'acétate de vinyle, les méthacrylates ou les polyesters insaturés.

L'inconvénient majeur de ce type de polymérisation est la forte inhibition par l'oxygène de l'air qui capte les espèces réactives et retarde le démarrage de la polymérisation.

Une réaction de polymérisation radicalaire d'un monomère en présence d'un photoamorceur fait intervenir comme espèces actives des radicaux libres produits d'une réaction photochimique. Ce processus de polymérisation se déroule en trois étapes successives [1, 5,6] :

- Réaction de photoamorçage
- Réaction de propagation
- Réaction de terminaison

II.2.1.1. Réaction de photoamorçage

La réaction de photopolymérisation consiste en la production d'espèces chimiques capables d'amorcer une réaction en chaîne. Généralement la réaction est amorcée par des cétones aromatiques qui absorbent l'énergie lumineuse, dans une première étape, et ensuite forment des espèces actives produisant des radicaux primaires qui se fixent sur le monomère en donnant un radical alkyl capable de propager la réaction de polymérisation [7].

L'efficacité de la réaction de photoamorçage peut être évaluée par le rendement quantique d'amorçage. Quelque soit le mode de production des radicaux primaires, cette efficacité est inférieure à l'unité [6,7] à cause de l'effet de cage et le réarrangement des radicaux primaires ou des structures plus stables. On peut résumer les différentes voies relatives à ces processus compétitifs intervenant lors du photoamorçage dans la figure II.1 ci-dessous.

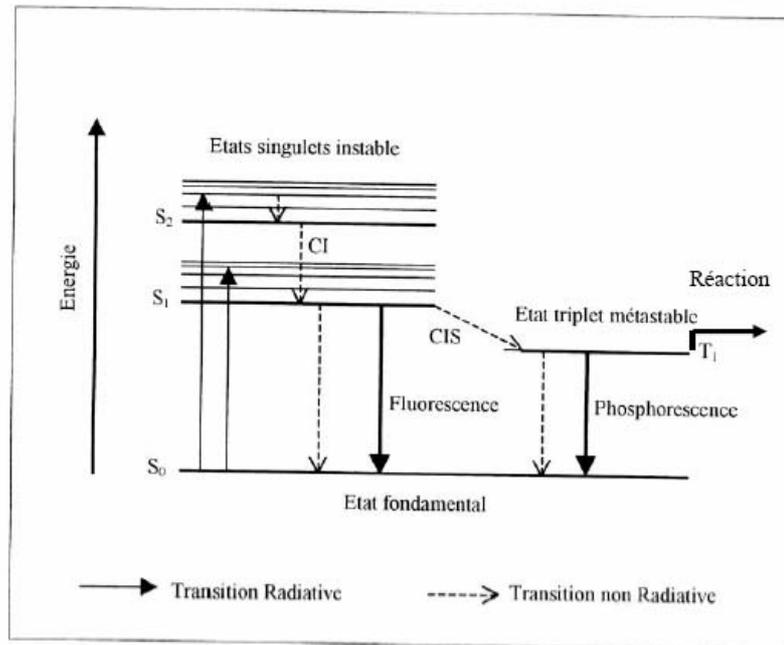


Figure II.1: processus compétitifs intervenants lors du photoamorçage de la photopolymérisation radicalaire

II.2.1.1.1. Les différents types d'amorceurs

Les amorceurs sont des substances photosensibles, en général des cétones aromatiques qui absorbent les radiations lumineuses, dans l'UV et le visible, et se décomposent rapidement en radicaux libres, ce qui permet d'augmenter considérablement la vitesse de polymérisation.

Le choix de l'amorceur influe directement sur la vitesse de polymérisation. Donc, l'amorceur idéal doit satisfaire à un certain nombre de critères [6, 8,9] :

- * Une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée ;
- * Les états excités singlet et triplet ont une durée de vie généralement inférieure à dix nanosecondes, pour éviter leur désactivation par l'oxygène ou le monomère (quenching);
- * Les radicaux libres produits doivent avoir un rendement quantique aussi élevé que possible ;
- * Une bonne solubilité dans milieu réactionnelle.

Les photoamorceurs se subdivisent en deux principales catégories selon leur mode de photolyse :

- * Photoamorçage par fragmentation homolytique (Coupure homolytique de la liaison carbone-carbone);
- * Arrachement d'un atome d'hydrogène.

II.2.1.1.2. Formation de radicaux par photofragmentation

Les photoamorceurs les plus efficaces appartiennent à cette catégorie, notamment, les dérivés de la benzoiné, de l'acétophénone, les α - hydroxy alkylphénones, et les oxydes d'acylphosphine [9]. Lorsqu'ils sont exposés au rayonnement UV, ils subissent une coupure homolytique de la liaison C-C en α du groupe carbonyle selon le processus Norrish de type I à partir de l'état triplet avec formation de deux fragments radicalaires (figure II.2).

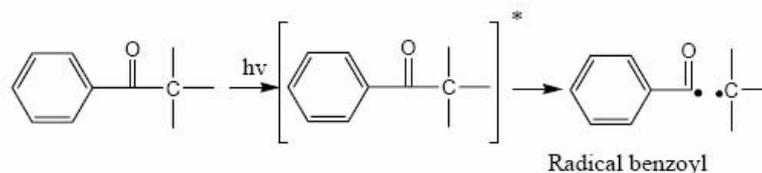


Figure II.2 : figure présente le processus de Norrish de type I.

II.2.1.1.3 Formation de radicaux par arrachement d'hydrogène

Les systèmes d'amorçage qui impliquent un processus bimoléculaire, sont basés sur les dérivés de la benzophénone, thioxantone, benzyls, et les cétocoumarines en présence de donneurs de proton tels que les alcools, les thiols ou les donneurs d'électron comme les amines tertiaires. Seuls les états excités triplets ($n \rightarrow \pi^*$) peuvent conduire à une réaction de

photoréduction par un transfert de proton :

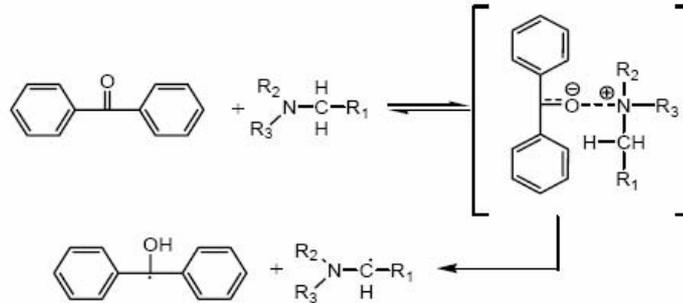
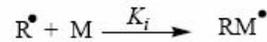


Figure II.3 : figure présent la formation des radicaux par arrachement d'hydrogène.

Le radical α -amino-alkyl est responsable de l'amorçage de la polymérisation, le radical cétyle agit essentiellement comme agent de terminaison des chaînes de polymère et peut également se dimeriser pour donner le benzopinacol.

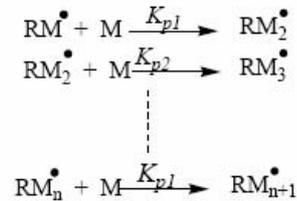
Le radical primaire formé se fixe sur la double liaison du monomère M en donnant un radical alkyl capable de propager la réaction de polymérisation en chaîne.



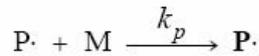
k_i : la constante de vitesse d'amorçage.

II.2.1.2. Réaction de propagation

La propagation se fait par additions successives de molécules du monomère M sur le centre actif à l'extrémité du radical alkyle, ce qui conduit à la formation du polymère.



L'analyse cinétique de cette réaction dépend de l'application de l'hypothèse de l'état stationnaire qui considère que la concentration des radicaux polymères est constante au cours de la réaction et que leur réactivité est indépendante de la longueur de la chaîne du polymère. Ce qui simplifie l'équation chimique de propagation qui peut se mettre sous la forme :



Avec $k_p = k_{p1} = k_{p2} = \dots = k_{pn}$

La vitesse de propagation R_p qui est égale à la vitesse de la disparition du monomère est donnée par la relation :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][P\cdot] \quad (1)$$

[M] représente la concentration du monomère

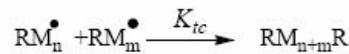
[P.] la concentration des radicaux propageants.

II.2.1.3. Réaction de terminaison

Dans cette étape les radicaux formés se détruisent en général par paire de divers types de radicaux selon un processus de recombinaison ou de dismutation.

II.2.1.3.1. Recombinaison

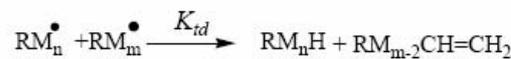
Il y a une formation d'une liaison σ par collision entre deux macroradicaux en produisant une chaîne plus longue.



K_{tc} : constante de combinaison

II.2.1.3.2. Dismutation

Le transfert d'un atome d'hydrogène fixé sur le carbone avant-dernier d'un radical polymère à un autre radical polymère conduit à former deux macromolécules dont l'une est saturée et l'autre insaturée à l'extrémité.



K_{td} : constante de dismutation

La nature de la réaction de terminaison diffère d'un monomère à l'autre, ce qui permet de donner une constante de vitesse de terminaison globale k_t avec

$$k_t = k_{tc} + k_{td}$$

La vitesse de terminaison dans le cas d'une interaction bimoléculaire entre les radicaux est définie par :

$$R_t = k_t [P\cdot]^2 \quad (2)$$

II.3. Détermination de la vitesse de la polymérisation

Comme la concentration de monomère disparaissant dans l'étape d'amorçage est négligeable par rapport à celle consommée dans la phase de propagation, la vitesse de polymérisation est pratiquement égale à la vitesse de propagation :

$$R_p = k_p [M][P\cdot] \quad (3)$$

Dans l'état stationnaire, il résulte que la vitesse d'amorçage R_i est égale à la vitesse totale de terminaison R_t car la quantité des radicaux formés dans l'étape d'amorçage est égale à celle des centres actifs disparus dans l'étape de terminaison.

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = R_i - k_t [P\cdot]^2 = 0 \quad (4)$$

Avec
$$[P\cdot] = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad (5)$$

L'expression de la vitesse de polymérisation sera donc :

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] R_i^{1/2} \quad (6)$$

Cette expression est générale pour toutes les réactions de polymérisations radicalaires. La quantité R_i représente la vitesse d'amorçage. Dans un amorçage thermique, La quantité R_i qui représente la vitesse d'amorçage, elle s'exprime par : $f k_d [I]$

En cas d'un amorçage photochimique, R_i est reliée directement au rendement quantique Φ_i de formation de radicaux primaires et à l'intensité lumineuse absorbée I_a :

$$R_i = I_a \cdot \Phi_i \quad (7)$$

L'intensité lumineuse absorbée est liée à l'intensité lumineuse incidente I_0 par l'équation suivante:

$$I_a = I_0 \left(1 - e^{-2,3DA} \right) \quad (8)$$

Où D_A représente la densité optique du photoamorceur. Selon la loi de Beer-Lambert, D_A est définie par la relation :

$$D_A = \varepsilon_\lambda \times [I] \times l \quad (9)$$

l : l'épaisseur de l'échantillon irradié (cm)

$[I]$: concentration initiale du photoamorceur (mole kg^{-1})

ε_λ : coefficient d'extinction molaire du photoamorceur à la longueur d'onde λ ($\text{kg mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

A partir de la combinaison des relations (6), (7), (8), et (9) donne l'expression de la vitesse de polymérisation dans le cas d'un amorçage photochimique :

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \left(\Phi_i I_0 \left(1 - e^{-2,3\varepsilon_\lambda \times [I] \times l} \right) \right)^{1/2} \quad (10)$$

On constate que la vitesse de la photopolymérisation est proportionnelle à la racine carré de l'intensité lumineuse incidente dans le cas d'une terminaison bimoléculaire des chaînes macromoléculaires ($R_t = k_t [P.]^2$). Si la terminaison a lieu selon un processus monomoléculaire ($R_t = k_t [P.]$), R_p devient directement proportionnelle à I_0 .

Aux faibles concentrations en photoamorceur, la vitesse de polymérisation varie linéairement avec la concentration du photoamorceur $[A]$ puisque l'entité $(1 - e^{-D_A})$ est assimilée à D_A pour des densités optiques faibles. Ainsi, la vitesse de polymérisation dans ce cas est exprimée sous la forme :

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \left(\Phi_i I_0 \varepsilon_\lambda [I] l \right)^{1/2} \quad (11)$$

Le rapport $k_p/k_t^{1/2}$ est une caractéristique du système monomère. Il est indépendant du mode d'amorçage et mesure l'habileté du monomère à produire une réaction radicalaire en chaîne.

Dans les systèmes visqueux et solides, le processus de terminaison entre les radicaux est

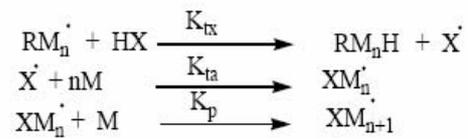
fortement affecté que la propagation. Ainsi, on remarque que le rapport $k_p/k_t^{1/2}$ et la vitesse de polymérisation augmentent considérablement au cours du processus de polymérisation conduisant à un fort effet d'autoaccélération, ou effet de gel [10].

D'autre part, on notera que la vitesse relative de polymérisation dépend également du flux lumineux absorbé par l'amorceur :

$$\frac{R_p}{[M]} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (\Phi I_a)^{1/2} \quad (12)$$

Lorsque la chaîne en croissance réagit avec un autre composé, autre que le monomère, on parle de transfert de chaîne. Cette réaction peut se produire avec le solvant, une impureté, une chaîne du polymère, un amorceur, un autre monomère ou un agent de transfert de chaîne du polymère, dont l'addition à faible concentration contrôle la masse molaire du polymère.

Les équations cinétiques s'écrivent comme suit [4] :



Où

XH est le composé qui va réagir avec la chaîne en croissance (CCl_4, RSH) ;

X^{\cdot} est le nouveau radical ($\text{CCl}_3^{\cdot}, \text{RS}^{\cdot}$) ;

k_{tx}, k_m : constantes de vitesse de transfert.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H.Pelletier, Thèse d'état .Institut national polytechnique de Grenoble, France (2005).
- [2] D-an.Wang, J.H.Elisseff. Photopolymerization. Encyclopédie! of Biomaterial and Biomédical Engineering.: (2004), 10.1081.
- [3] Rintoul, C.Wandrey. Polymerization of ionic monomers in polar solvents: Kinetics and mechanism of the free radical copolymerization of acrylamide/acrylic acid. Polym. (2005), 46, 4525-4532.
- [4] P.Mercier, E.Marechal . Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne-Suisse (1996).
- [5] Hua Dong. Synthesis of water-soluble polymers via the photopolymérisation. (PH.D candidacy. April 24th, 2001).
- [6] K.Moussa, Thèse D'état Université Haute-Alsace, Mulhouse, France (1988).
- [7] H.J. Hageman, photopolymerization and photoimaging science and technology, p.1 (Ed. Norman S. Allen, Elsevier Applied Science (1989).
- [8] C.DECKER, K.ZAHOUILY, D.DECKER, T.NGUYEN, T.VIET. Polymer, 42, 7551 (2001)
- [9] N.S.ALLEN: "Photopolymérisation and photoimaging: Science and Technology" Chapitre IV. Page 115. Elsevier. Applied. Science (1989)
- [10] C. Decker, Prog. Polym. Sci. , (1996) Vol. 21, 593-650.
- [11] Andre M.Braun, M.T .Maurette et E.Olivios Technologies Photochimiques, (Ed. Presses Polytechniques romandes Lausanne – Suisse (1986).
- [12] C. Decker, 20^{ème} Colloque National : Polymères et Rayonnements, p. 35, Montpellier, (1990).

Chapitre III

MATERIELS ET METHODES

III.1. Produits utilisés

III.1.1. Réactifs :

Principaux réactifs :

Les réactifs utilisés au cours de notre travail sont :

- Cellulose microcristalline (Muttentz/schwerz)
- L'acide benzoïque (FLUKA, >98%)
- L'acide Butanoïque (BIOCHEM, CHEMOPHARMA, 99,0%)
- Acide acétique glacial (CHIMONOVA, 99,7%-99,9%)
- Le chlorure de thionyle (MERCK- SCHUCHARDT, 99%)
- Chlorure d'acide Stéarique (SCHUCHARDT, MUNICHEN)
- Alcool amylique (RIEDEL-DEHAEN 98%)
- Octanol-(1) (MERCK 97%)
- Heptanol-(1) (JANSSEN-CHIMICA 99+ %)
- Poly uréthane acrylate (Ebecryl 8402)
- 2,2 Diméthyl –2 hydroxy acétophénone (Darocur 1173 de MERCK)
- 1,6 Hexanediol diacrylate (HDDA de UCB.)

Catalyseurs :

- La triéthylamine (PROLABO 99%),
- La soude caustique (EDEN-LABO 99%),
- Chlorure de lithium (PROLABO 99%),
- Acide Chlorhydrique (ORGANICS, 36%),
- Bicarbonate de soude (PROLABO 99%)
- Permanganate de potassium (PROLABO 99%)
- Acide sulfurique (CHEMINOVA 96%)

III.1.2. Solvants

- Chloroforme (RIEDEL-DEHAEN 95%).
- Éthanol absolu (RECTAPUR 95,5%)
- Diméthyleformayde (RECTAPUR 99%)
- Méthanol (FLUKA 99,8%)

III.1.3. Matériels utilisés

- Infrarouge a transformation de Fourier (JASCO FT/ IR-4100)
- Bain-ultrason (Ultrasonic Cleaners Models 2510)
- Goniomètre (TANTEC)

III.2. Description des dispositifs de synthèse

III.2.1. Synthèse des acides carboxyliques

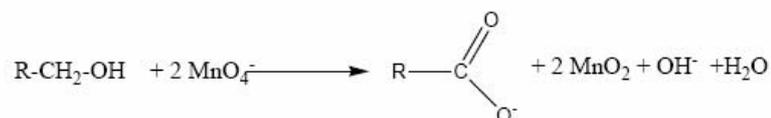


Figure III.1 : Figure présent l'oxydation d'un alcool.

Dans un réacteur de 2000ml équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant, sont introduits une masse M₁ de l'alcool approprié avec un volume V₁ d'eau distillée. Une masse M₂ de permanganate de potassium et une masse de m de NaHCO₃ sont alors ajoutées. Le mélange est porté à reflux sous agitation pendant 2h.

Après refroidissement, une autre masse M₂ de permanganate de potassium est ajoutée et le reflux est alors relancé pendant encore 2h.

Encore une autre fois, le mélange est laissé refroidir, la dernière fraction M₃ de permanganate de potassium est introduite et le reflux est poursuivi pendant 3h.

A l'issue de la réaction, le mélange est refroidi, filtré et traité par une solution d'acide chlorhydrique.

Pour les acides à courte chaîne (≤ 6), une solution homogène est obtenue, et l'acide est récupéré par extraction liquide-liquide. Le solvant utilisé étant le chloroforme.

Pour les acides à longue chaîne (≥7) deux phases sont obtenues et l'acide est récupéré directement par emploi d'une ampoule à décanter [1].

R-OH	Masse (g)	KMnO ₄ (g)	Rdt (%)
Pentan-1ol	30	72	70
Heptan-1ol	35	119.2	80
Octan-1ol	35	110,6	85

Tableaux III.1. : Tableaux présent les quantité utiliser pendant les réaction d'oxydation.

III.2.2. Synthèse du chlorure d'acide

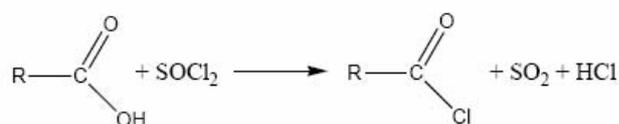


Figure III.2 : Figure présent la synthèse de chlorure d'acyle.

Dans un ballon de 100 ml équipé d'un réfrigérant, d'un tube de garde rempli de CaCl₂ et d'un agitateur, sont introduits Mx g (1mol) d'acide carboxylique distillé. Vm ml (1,2mol) de chlorure de thionyle sont alors ajoutés goutte à goutte pendant 30min.

A la fin de l'addition le mélange est porté à reflux à 80-90 °C sous agitation.

Le chauffage est maintenu pendant deux heures. Au cours de la réaction, un dégagement de gaz très fort est observé (HCl et SO₂). À la fin on obtient une solution homogène de couleur jaune.

III.2.3. Synthèse de l'ester de cellulose

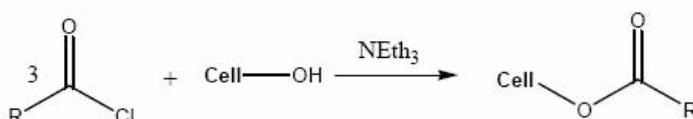


Figure III.3 : Figure présente la synthèse d'ester cellulosique.

- **Activation** La cellulose est activée par immersion dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 3% pendant trois minutes suivie d'une filtration sous vide, l'échantillon est alors mis à sécher dans un bain-marie à 30°C jusqu'à ce que son poids ne varie plus.

- **Esterification** Dans un ballon de 100 ml équipé d'une ampoule à brome, d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, 1g de cellulose sont introduits 50 ml de diméthyleformamide avec 3g de LiCl et 3g de triéthylamine.

Le mélange est porté à reflux (T=130°) sous agitation pendant 2h et la réaction est poursuivie à une température de 80°C pendant 12h. Après retour à température ambiante, le mélange est refroidi à 0°C dans un bain de glace et (8eq) de chlorure d'acide sont alors ajoutés goutte à goutte pendant 30min. Après l'addition complète du chlorure d'acide, le mélange est porté encore une fois à 80°C pendant une nuit, la fin de la réaction est déterminé par l'observation d'un milieu réactionnel homogène.

A l'issue de la réaction, deux méthodes de purification sont utilisées :

* La technique de précipitation dans le méthanol pour les esters à courte chaîne :

L'ester de cellulose est précipité par ajout de méthanol (200 mL) puis filtré sur papier filtre. Le précipité est ensuite dissous dans du chloroforme (80 mL) puis précipité par ajout de méthanol (200 mL). Il est enfin filtré et séché à température ambiante (12 heures).

*L'extraction au Soxhlet, (le solvant utilisé étant le MeOH) pour les esters à chaînes longues pendant 10 h [2].

Le montage qui permis la réalisation de cette synthèse et le suivant :

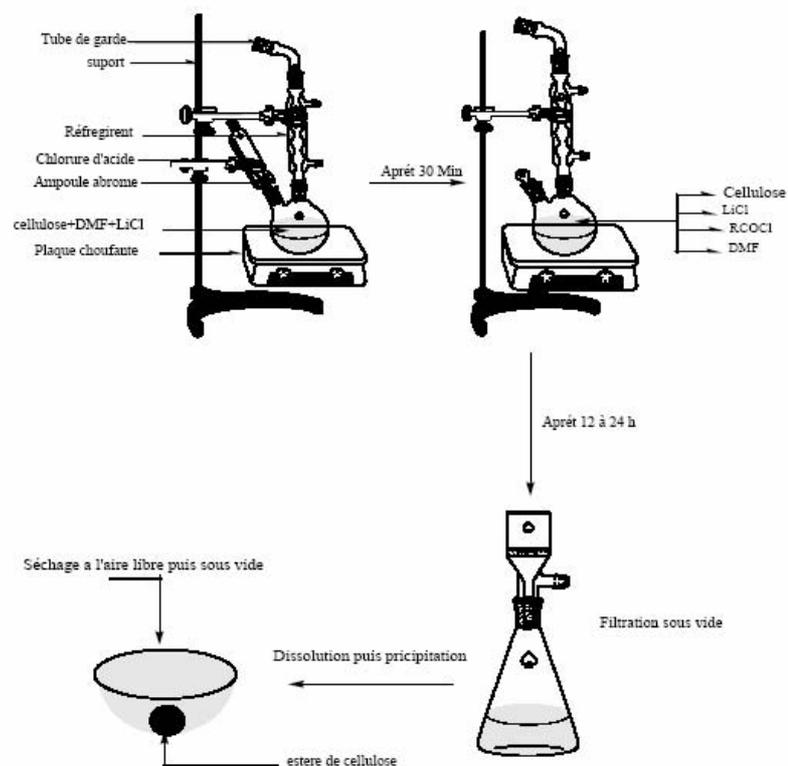


Figure III.4 : présentation du Montage de la synthèse de d'ester cellulosique.

III.3. Caractérisation des échantillons

III.3.1. Mise en forme des films plastiques

L'ester de cellulose (0.5 g) est dissous dans 15 mL de chloroforme, le solvant ensuite évaporé à l'air libre, à pression et température ambiante, et le film est alors récupéré sur les parois du récipient.

III.3.2. Calcul du degré de substitution Par volumétrie

La saponification des esters cellulosiques permet, après dosage de l'excès d'alcalinité, la détermination du degré de substitution total de l'échantillon [3].

Un échantillon de 50 mg d'ester cellulosique est immergé dans 5 mL d'une solution éthanolique de soude à 0,25 M. Le mélange est chauffé à 70°C sous agitation pendant 17 heures. Le dosage en retour de l'excès de soude est réalisé par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M. Pour toutes les équations que nous avons établies, nous avons utilisé les abréviations suivantes :

DS : degré de substitution de l'échantillon.

m : masse de l'échantillon saponifié.

V_1 : volume d'acide chlorhydrique ajouté à la première équivalence (neutralisation de la soude en excès).

V_2 : volume d'acide chlorhydrique ajouté à la deuxième équivalence neutralisation des sels d'acides gras).

$n_{ac\ gras}$: nombre de moles d'acide gras présentes dans l'échantillon.

$n_{unité\ estérifiée}$: nombre de mole d'unité glucose estérifiée.

$M_{unité\ estérifiée}$: masse molaire d'une unité glucose estérifiée.

$M_{unité\ non\ estérifiée}$: masse molaire d'une unité glucose non estérifiée.

M_{H_2O} : masse molaire de l'eau.

$M_{ac\ gras}$: masse molaire de l'acide gras greffé sur l'unité glucose.

[HCl] : concentration de la solution d'acide chlorhydrique (en mol.l⁻¹).

Le nombre de mole d'acide chlorhydrique utilisé entre la première et la deuxième équivalence correspond au nombre de moles d'acide gras présentes dans l'échantillon d'ester cellulosique. Donc : $n_{ac\ gras} = (V_2 - V_1) \times [HCl]$

D'après la définition du DS (nombre de moles d'acide gras greffées par unité glucosidique substituée), nous avons la formule de calcul suivante :

$$DS = \frac{n_{ac\ gras}}{n_{unité\ estérifiée}} \quad \text{D'où} \quad DS = \frac{n_{ac\ gras} \times M_{unité\ estérifiée}}{m} \quad (1)$$

Or, la masse molaire moyenne de l'unité glucose estérifiée est conditionnée par la valeur du degré de substitution. En effet, on a :

$$M_{unité\ estérifiée} = M_{unité\ non\ estérifiée} + DS(M_{ac\ gras} - M_{H_2O}) \quad (2)$$

En injectant l'équation (2) dans l'équation (1), on obtient :

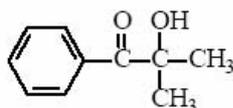
$$DS = \frac{M_{\text{unité non estérifiée}}}{\frac{m}{n_{\text{ac gras}}} - (M_{\text{ac gras}} - M_{\text{H}_2\text{O}})}$$

III.4. Monomères

Dans le but d'obtenir des films transparents et homogènes, nous avons utilisé comme résine le polyuréthane diacrylate dilué dans le 1,6 hexanediol diacrylate dans une proportion de 4/1.

III.5. Photoamorceurs

Dans notre formulation photopolymérisable nous avons utilisé comme photoamorceurs le 2,2 diméthyl -2 hydroxy acétophénone (Darocur 1173 de MERK) figure III.5.



Darocur 1173

Figure III.5 : Structure chimique de photoamorceur

La réaction photochimique qui produit les radicaux amorceurs dans le photoamorceur repose essentiellement sur une coupure homolytique de type Norrish I de la liaison C-C.

III.6. Préparation des échantillons

Les formulations photopolymérisable que nous avons préparés sont composés de :

- Un oligomère télchélique, le polyuréthane acrylate (Ebecryl 8402).
- Un réactif diluant, le 1,6 hexanediol diacrylate (HDDA) à 20% en masse.
- Un photoamorceur 2,2 diméthyl -2 hydroxy acétophénone (Darocur 1173 de MERK) à 3% en masse.
- De la cellulose traitée ou non traitée à des concentrations variables (3 et 5% en masse).

Le protocole expérimental est illustré par la figure III.6

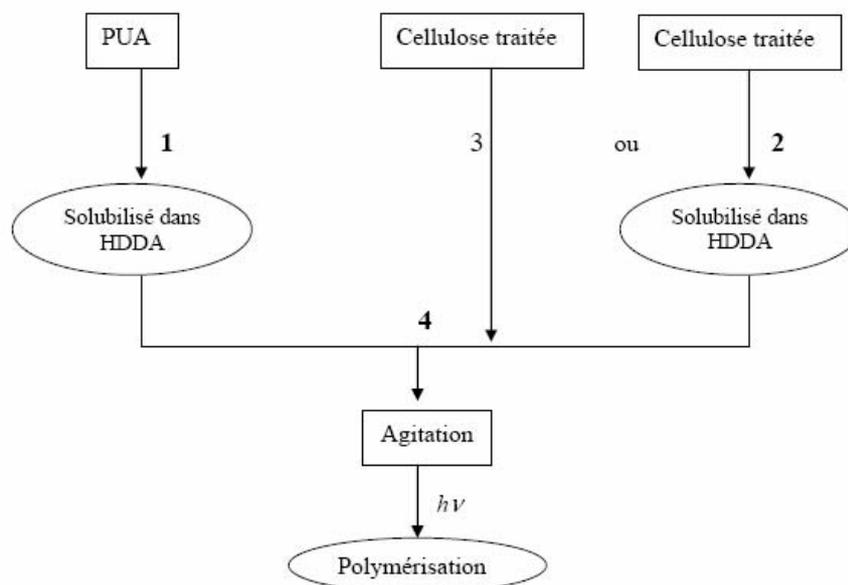


Figure III.6 : figure présente la préparation de la formulation.

III.7. Irradiation

III.7.1 Techniques d'irradiation

A la température ambiante, les échantillons ont été exposés aux radiations émises par une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression (PHILIPS HPK 125) à une distance de 15 cm. Les raies d'émission de cette source sont situées entre l'ultraviolet et le visible recouvrant un domaine de longueurs d'onde compris dans l'intervalle [248 nm ,578 nm] (figure III.7). Après chaque temps d'exposition, les films ont été analysés par spectroscopie IR-TF pour déterminer le nombre de fonctions réactives (double liaison) ayant polymérisé et suivre ainsi la cinétique de la photopolymérisation.

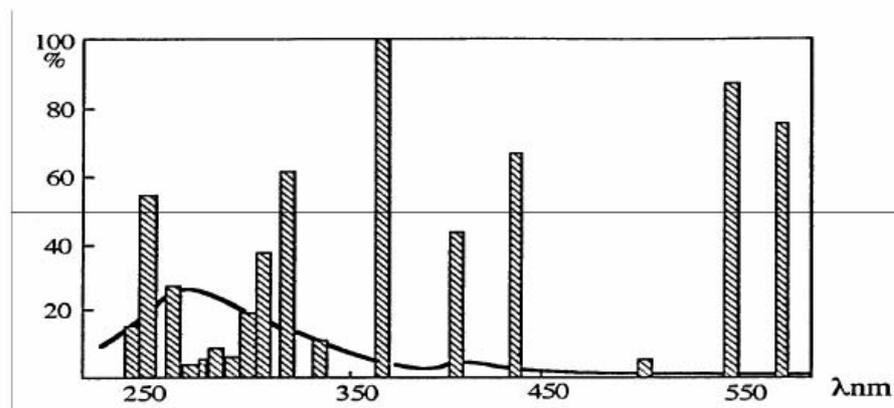


Figure III.7 : Répartition spectrale de la lampe HPK 125

III.7.2. Dispositif d'irradiation

Le dispositif expérimental d'irradiation utilisé pour les réactions de photopolymérisation, est représenté sur la figure III.8. Pour éviter la chaleur du système d'irradiation, la lampe à vapeur de mercure est mise dans une enveloppe en quartz dans laquelle circule, en continu, l'eau de refroidissement du robinet. Le dispositif est protégé par un cylindre en laiton. Cette lampe est alimentée au moyen d'un système de stabilisation de courant de tension 220 volts. Dans la plupart des réactions, l'échantillon à irradier est placé sur un support fixé à 15 cm de la source d'irradiation.

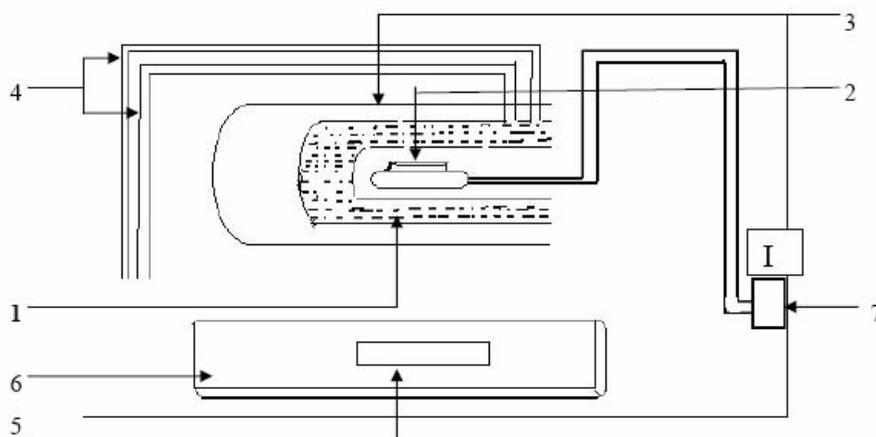


Figure III.8 : Dispositif d'irradiation utilisé pour les réactions de photopolymérisation
 (1) : Enveloppe en quartz; (2) : Lampe à vapeur de mercure; (3) : Cylindre de protection en laiton; (4) : Eau de refroidissement; (5) : Cellule d'irradiation; (6) : Support; (7): Alimentation.

III.8. Méthodes d'analyses

III.8.1. Spectroscopie IR

III.8.1.1 Introduction

Les vibrations et les rotations moléculaires sont excitées par absorption de rayonnement dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique [400 cm^{-1} , 4000 cm^{-1}]. De nombreux groupements fonctionnels de molécule organiques présentent ainsi des vibrations caractéristiques, qui correspondent aux bandes d'absorption dans des régions définies du spectre IR. Ces vibrations moléculaires sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule. De tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leurs bandes d'absorption.

III.8.1.2. Spectromètres IR

Il existe deux types fondamentalement différents de spectromètres IR

- les appareils classiques à réseau de diffraction ou à prismes (scanning)
- Spectromètre à transformée de Fourier (IRTF).

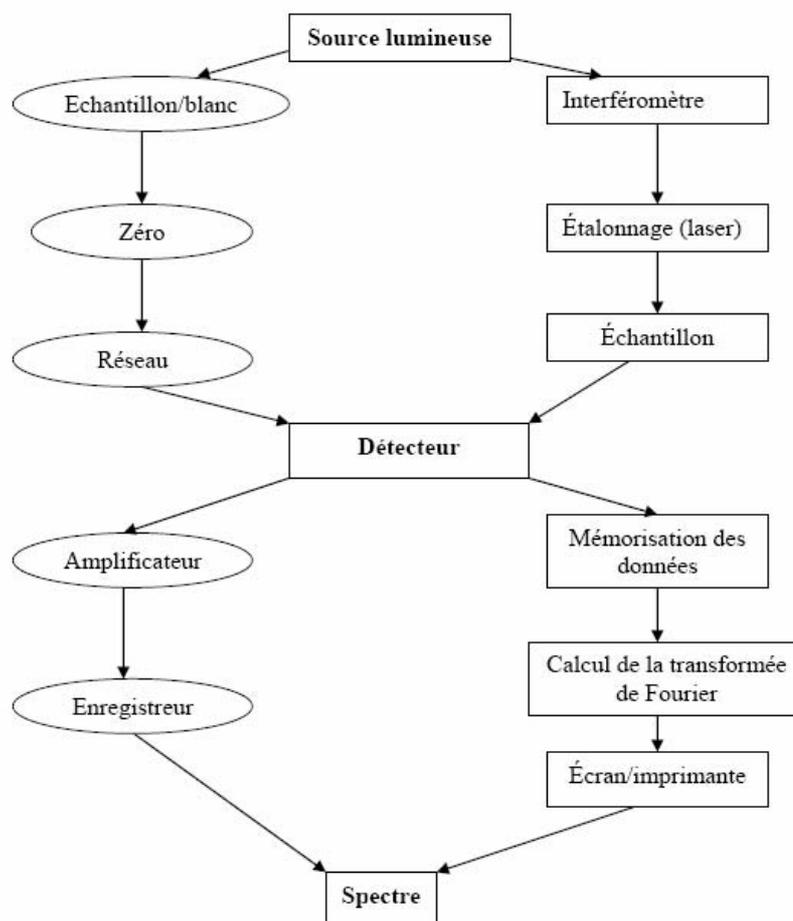


Figure III.9 : Montage schématique d'un spectromètre Dispersif (à réseau de diffraction) (à gauche) et d'un spectromètre a transformée de Fourier (à droite) [4].

III.8.1.3. Spectromètre IR a transformée de Fourier

La technique à transformée de Fourier est un développement ultérieure de la spectroscopie IR grâce aux techniques informatiques modernes d'enregistrement et du traitement de grandes quantités de données.

Son principe de base est la saisie simultanée de toutes les fréquence du spectre IR dans le détecteur qui caduc flux le scan des longueurs d'onde qui nécessitait du temps. Cela est possible en transformant, grâce à un interféromètre, le rayonnement de la source lumineuse multifréquencielle et d'intensité égale dans le temps en un interférogramme, qui est une

fonction de temps (transformation du domaine de fréquence en domaine de temps). Après traversée par le rayonnement ainsi « préparé » de l'échantillon, L'interférogramme est à nouveau traduit en un spectre (domaine des fréquences) par une opération mathématique appelée transformée de Fourier

Les interactions entre les différents composants du film peuvent être caractérisées par IRTF selon l'intensité et la fréquence de vibration des liaisons qui unissent les différents atomes de chaque composant. Nous avons utilisé le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IR (JASCO FT/IR-4100).

L'avancement de la phopolymérisation a été analysé quantitativement par spectroscopie à partir de la décroissance de l'une des bandes d'absorption caractéristiques de la fonction acrylate à 810 cm^{-1}

L'analyse par spectroscopie IR-TF a porté sur des :

- Films étalés sur des pastilles en KBr.
- Pastilles préparés à partir de 3 à 5mg de produit en poudre dans 200mg de KBr.

La spectroscopie IR permet de fournir simultanément les paramètres essentiels de la polymérisation, la vitesse de la polymérisation, la durée de la période d'induction et le taux en insaturations résiduelles.

III.8.2. Mesure de l'angle de contact par goniométrie

La mesure de l'angle de contact (θ) est réalisée sur un liquide qui s'étale sur une surface par mouillabilité. L'angle est formé entre la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat et la surface du substrat. Cette mesure permet d'accéder à l'énergie de surface du liquide ou du solide. Ainsi la connaissance de la nature des interactions à l'interface liquide-solide (polaire ou apolaire) et déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Le mouillage qui se produit lorsqu'une goutte d'un liquide s'étale à la surface d'un solide dépend des tensions interfaciales liquide/air, liquide/solide et air/solide, qui sont elles-mêmes liées aux variations de l'angle de contact θ (Figure III.10).

La mesure de l'angle de contact de goutte de liquide sur la surface des films est réalisée par l'appareil schématisé dans la figure III.11

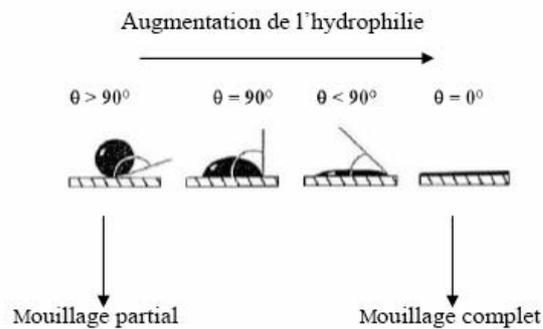


Figure III.10: figure présent l'angle de contact avec la forme d'une goutte

- **Mouillage partiel :** la goutte ne s'étale pas et son bord forme un angle avec le support.
- **Mouillage complet :** le goutte s'étale pour former un film sur le substrat.

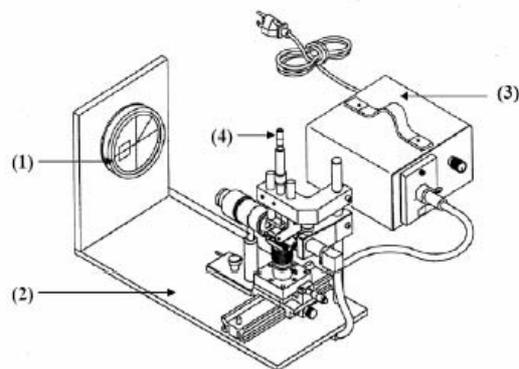


Figure III.11 : Appareil de mesure de l'angle de contact avec la forme d'une goutte (goniomètre)

(1) écran circulaire ; (2) support ; (3) source d'énergie ; (4) micro seringue.

L'appareil est constitué de :

- un porte échantillon à déplacement horizontal;
- un porte seringue à déplacement vertical ;
- une source de lumière et des diffuseurs.

III.8.3. Prise en eau

L'absorption de l'humidité a été réalisée par exposition de l'échantillon dans un milieu saturé. À l'aide d'une balance à quatre chiffres (SRTORIUS. T E 214S). Nous avons réalisé des cinétiques de prise en eau en mesurant la masse du film à sec après exposition, à différents intervalles de temps, dans un desiccateur saturé d'eau.

La relation mathématique qui permet de déterminer le taux de gonflement est la suivante

$$T\% = \frac{(m_t - m_0)}{m_i} 100$$

Sachant que

m_0 : La masse de film avant exposition

m_i : La masse de film après un temps t (h)

T : Le taux de gonflement

III.8.4. Agitation à l'aide d'un bain ultra-sons

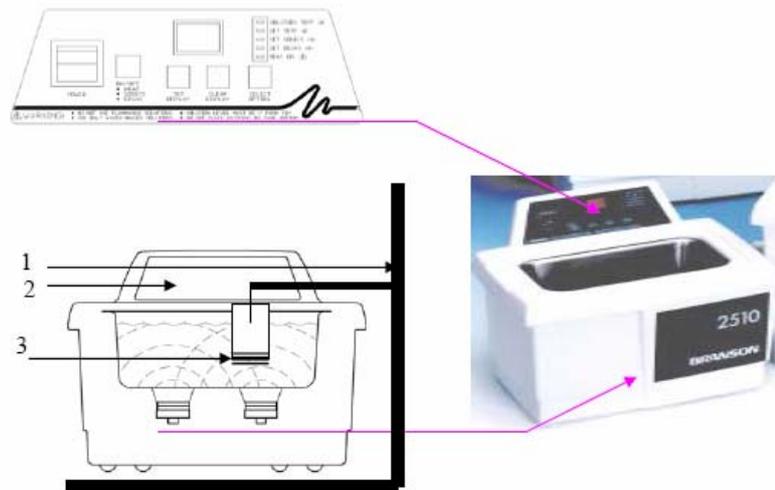


Figure III.12; Bain ultra-sons Models 2510

(1) Support; (2) Tableau de controle; (3) échantillon.

Pour l'obtention d'un milieu homogène nous avons utilisé une agitation à l'aide d'un bain à ultra-sons, cette technique permet de :

- Une agitation efficace et uniforme.
- Réduite les pertes des quantités de substances.
- gagner du temps.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.Chavanne, G.J.Beaudoin, A.Jullien, E.Flamand, Chimie Organique expérimentale 2^{ed} (1991).
- [2] Nicolas JOLY, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [3] Céline SATGE, Thèse d'état, Université de Limoges, (2002).
- [4] M.Hesse, H. Meier, B. Zeeh. Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, Paris (1997).
- [5] A. Sami, les bases de la chimie organique avancée (tome 2) (1993).

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV. Préparation des esters de cellulose

IV.1.1. Schéma réactionnel général

Nous avons tout d'abord préparé le chlorure d'acyle qui nous servira ensuite à estérifier la cellulose. La figure IV.1 ci-dessous résume les principales étapes de synthèse:

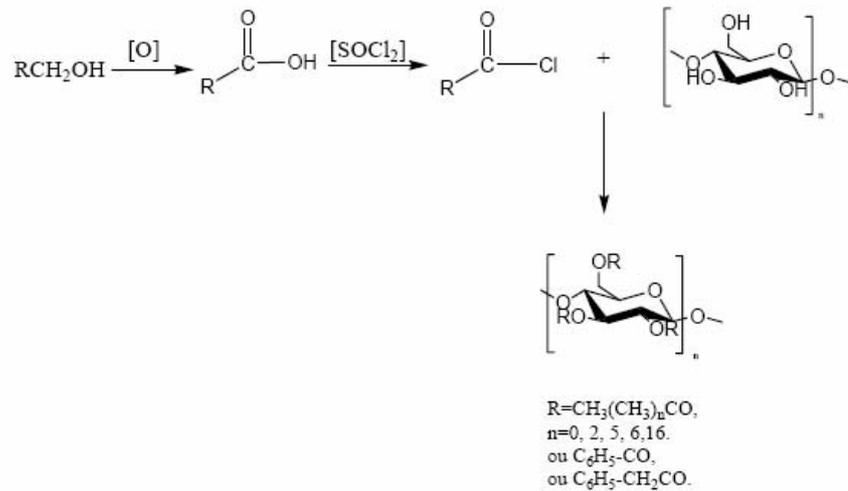


Figure IV. 1 : schéma général de synthèse

La synthèse est donc réalisée en trois étapes :

1. L'oxydation de l'alcool.
2. synthèse du chlorure d'acide.
3. la synthèse de l'ester cellulosique.

IV.1.2. Oxydation de l'alcool

L'oxydation d'un composé organique consiste à augmenter le nombre de ses atomes d'oxygène ou à diminuer celui de ses atomes d'hydrogène. L'acide carboxylique est obtenu par l'action d'une solution faiblement basique de permanganate de potassium, l'agent basique utilisé avec le permanganate de potassium est une solution de carbonate de sodium. Dans ce cas, la réaction conduit à la formation de l'ion carboxylate et d'un mélange de dioxyde de manganèse et d'ion manganate ; l'acide est obtenu par acidification de la solution d'ion carboxylate. La purification de ces acides se fait selon la longueur de la chaîne, pour l'acide pentanoïque on utilise la technique de l'extraction par un solvant organique (CHCl_3), suivie par une évaporation à sec. Pour les acides à longue chaîne, après l'acidification on observe la formation de deux phases (organique et aqueuse) nous avons récupéré alors la phase

IV.1.4. Suivi des réactions d'oxydation et de chloration

Nous avons suivi la réaction de chloration par IR-TF. Les différents spectres sont regroupés sur la figure IV.3.

➤ chlorure d'acide pentanoïque

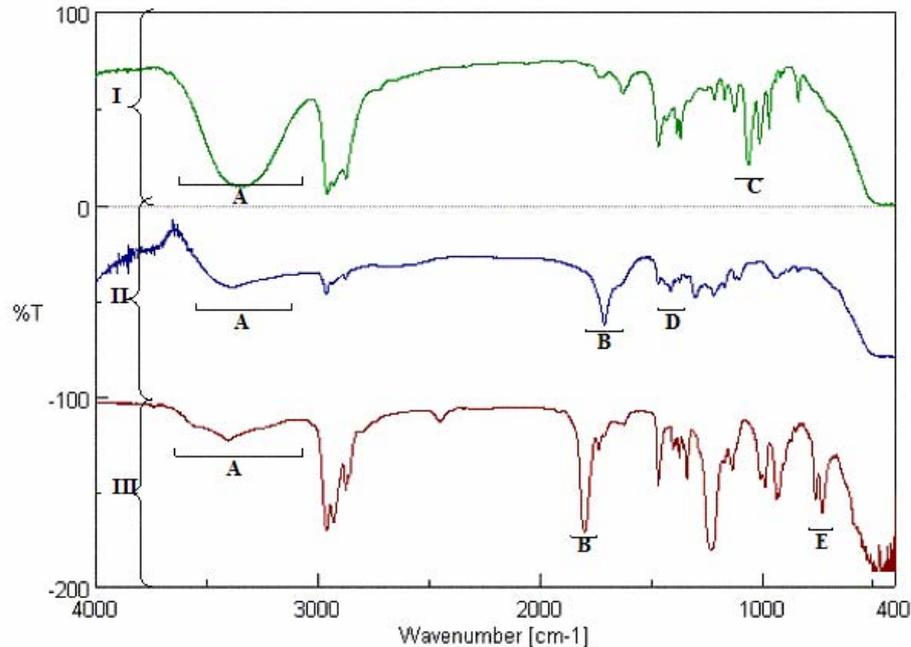


Figure IV.3 : Spectre infrarouge du : (I) pentanol (II) acide pentanoïque (III) chlorure de pentanoyle

On observe une modification marquée entre les trois spectres. Le spectre (II) montre l'apparition de la bande caractéristique aux carbonyles à 1700 cm^{-1} , et le spectre (III) montre l'apparition d'une bande caractéristique du chlorure d'acide situé à 1775 cm^{-1} , ainsi que la disparition de la bande large de l'absorption du dimère de l'acide située entre $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. Nous constatons que la chloration a bien eu lieu.

• I- pentanol :

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter moléculaire $3100\text{ cm}^{-1}\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$,

C : Elongation C-O 1040 cm^{-1} ,

• II- acide pentanoïque :

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter moléculaire $3100\text{ cm}^{-1}\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$,

B : Elongation C=O normale d'acide carboxylique 1709 cm^{-1} ,

D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1410cm^{-1} ,

• **III- chlorure de pentanoyle:**

A : disparition d'élargissement O-H 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,

B : Bande large d'élargissement C=O 1802cm^{-1} ,

E : Elongation asymétrique de C-Cl 1752cm^{-1} ,

➤ **chlorure d'acide héptanoïque**

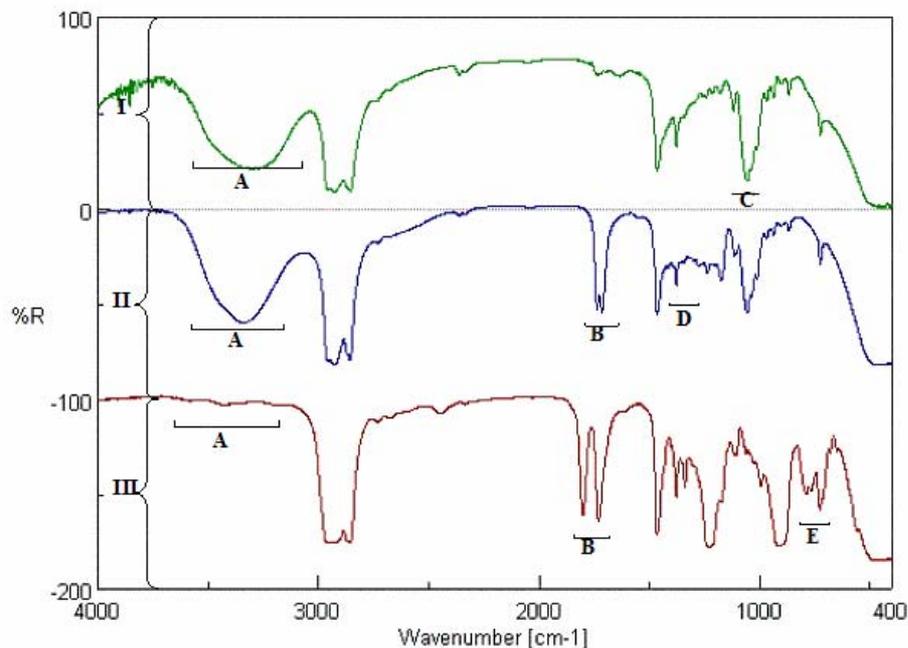


Figure IV.4 : Spectre montrant l'avancement de la réaction d'oxydation et de d'acylation.

(I : héptanol, II acide héptanoïque, III chlorure d'hyptanoyle)

• **I – héptanol :**

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter moléculaire 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,

C : Elongation C-O 1040cm^{-1} ,

• **II- acide héptanoïque :**

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter moléculaire 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O normale du dimère carboxylique 1715cm^{-1} ,

D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1410cm^{-1} ,

• **II- chlorure d'héptanoyle:**

A : disparition d'élargissement O-H 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O 1807cm^{-1} , 1730cm^{-1}

E : Elongation asymétrique de C-Cl 1749cm^{-1} ,

➤ **chlorure d'acide octanoïque**

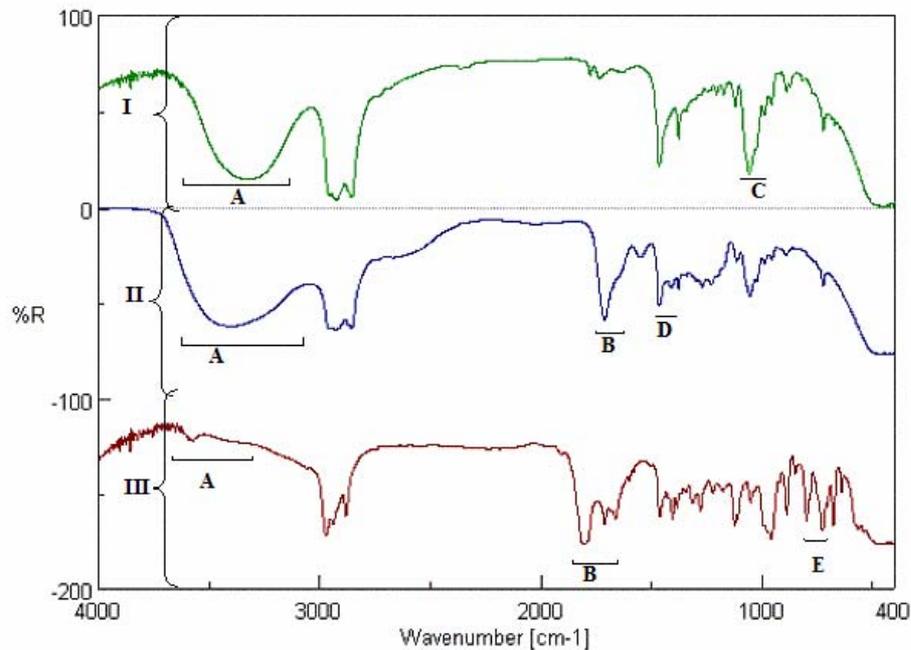


Figure IV.5 : Spectre montrant l'avancement de la réaction
(I : octanol, II acide octanoïque, III chlorure d'octanoyle)

• **I – octanol :**

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter moléculaire 3100cm^{-1} – 3600cm^{-1} ,

C : Elongation C-O 1040cm^{-1} ,

• **II- acide octanoïque :**

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter moléculaire 3100cm^{-1} – 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O normale du dimère carboxylique 1707cm^{-1} ,

D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1410cm^{-1} ,

• **III- chlorure d'octanoyle:**

A : disparition d'élargissement O-H 3100cm^{-1} – 3600cm^{-1} ,

B : Bande large d'élargissement C=O 1802cm^{-1} ,

E : Elongation asymétrique de C-Cl 1730cm^{-1} .

➤ Chlorure d'acide acétique

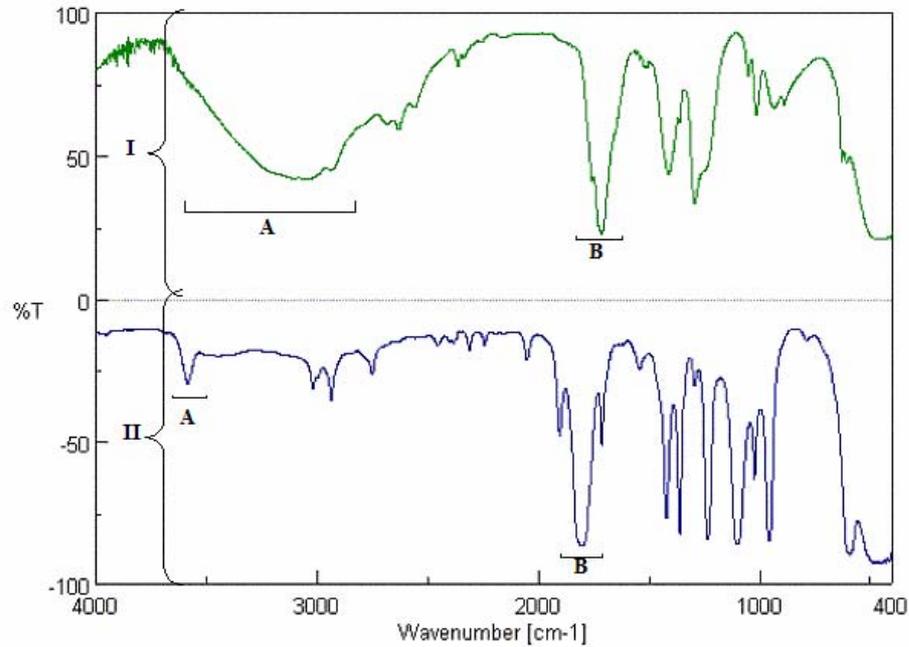


Figure IV.6: Spectre montrant l'avancement de la réaction
(I acide acétique, II chlorure d'acide acétique).

• I- acide acétique :

A : Bande large d'élongation O-H, 2500cm^{-1} – 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O normale du dimère carboxylique 1717cm^{-1} .

• II- Chlorure d'acide acétique:

A : disparition d'élongation O-H 3100cm^{-1} – 3600cm^{-1} .

B : Elongation C=O 1807cm^{-1} , 1730cm^{-1} ,

➤ **chlorure de butanoyle :**

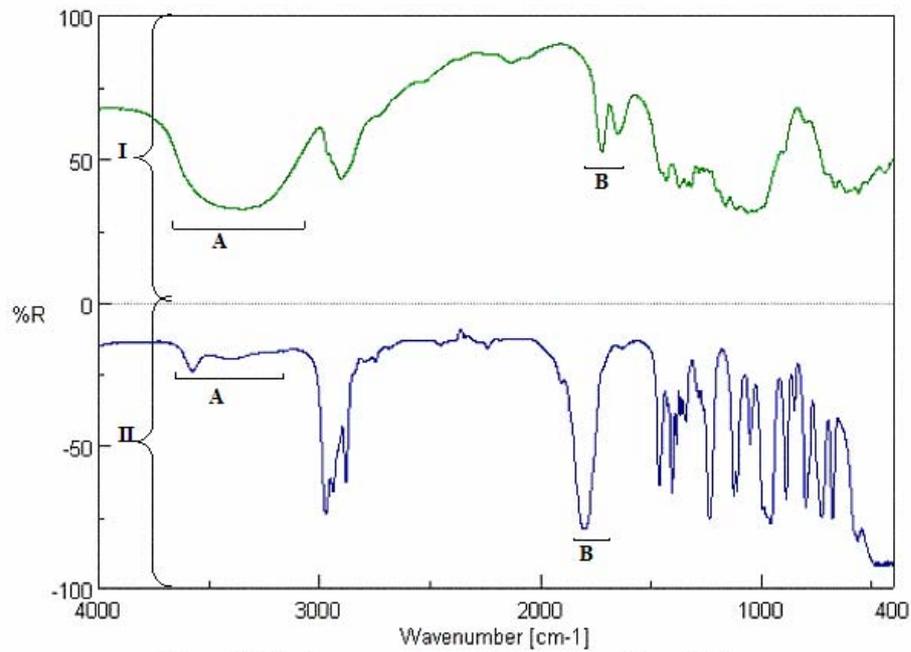


Figure IV.7 : Spectre montrant l'avancement d'une réaction
(I acide butanoïque, II chlorure d'acide de butanoyle)

• **I- acide butanoïque :**

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter moléculaire 3100cm^{-1} – 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O normale du dimère carboxylique 1722cm^{-1} ,

• **II- chlorure de butanoyle:**

A : disparition d'elongation O-H 3100cm^{-1} – 3600cm^{-1} ,

B : Bande large d'elongation C=O 1800cm^{-1} ,

➤ Chlorure d'acide phénylacétique

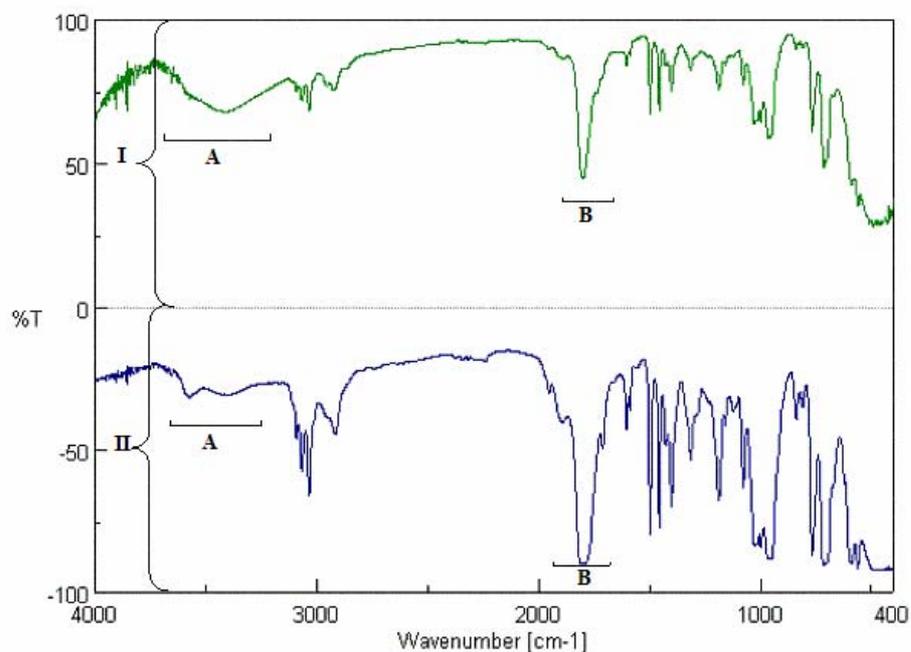


Figure IV.8 : Spectre montrant l'avancement de la réaction
(I acide phénylacétique, II chlorure d'acide du phénylacétique)

• I- acide phénylacétique :

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter moléculaire 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O normale d'acide carboxylique 1722cm^{-1} ,

• II- chlorure d'acide phénylacétique:

A : Disparition d'élongation O-H 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,

B : Bande large d'élongation C=O 1800cm^{-1} ,

➤ **Chlorure de benzovle :**

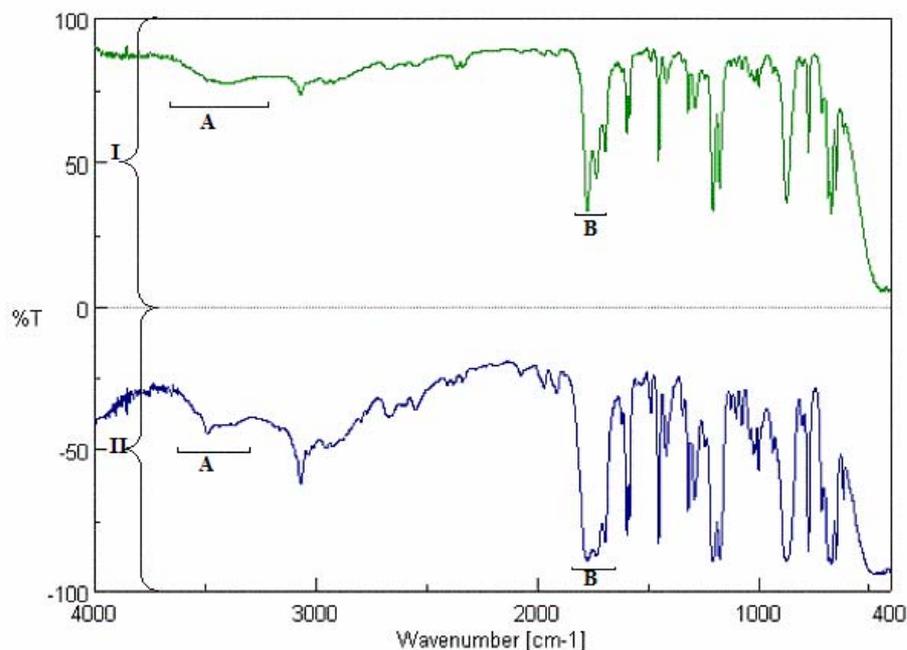


Figure IV.9 : Spectre montrant l'avancement d'une réaction
(I acide benzoïque, II chlorure d'acide benzoïque)

• **I- acide benzoïque :**

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter moléculaire 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O normale d'acide carboxylique 1610cm^{-1} ,

• **II- chlorure de benzovle:**

A : Disparition d'élongation O-H 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,

B : Bande large d'élongation C=O 1800cm^{-1} ,

Le tableau IV.2 regroupe les rendements des différentes réactions de chloration réalisés :

Acide carboxylique	Masse (g)	Chlorure de thionyle (g) (1,2eq)	Rdt
Acide acétique	10.56	28.56	80 %
Acide butanoïque	19.36	28.56	83 %
Acide pentanoïque	22.44	28.56	82 %
Acide heptanoïque	28.60	28.56	85 %
Acide octanoïque	31.68	28.56	85 %
Acide benzoïque	26.84	28.56	80%

Tableaux III.2 : tableaux présent le rendement de la réaction.

IV.1.5. La synthèse de l'ester cellulosique

L'estérification consiste à remplacer l'atome d'hydrogène labile d'une fonction alcool par un groupement acyle, pour cela nous avons utilisé le chlorure d'acide plus réactif que l'acide carboxylique, le rapport du chlorure d'acide à la cellulose, utilisé est de 8/1 [2], la triéthylamine est utilisée pour son double rôle, de catalyseur et d'accepteur du chlorure d'hydrogène au cours du déroulement de la réaction. Ce piégeage de HCl permet d'éviter l'hydrolyse de la cellulose.

L'agitation continue, à 80 °C dans le DMF pendant 12 h à 24 h, a donné un produit qui avec un simple traitement par MeOH et CHCl₃ a permis d'obtenir l'ester de cellulose pur.

Le mécanisme de la réaction est représenté dans la figure IV.10

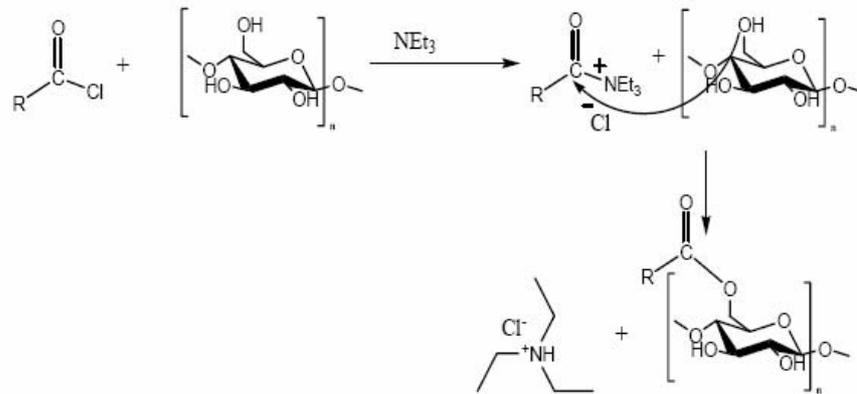


Figure IV.10 : Représentation du déroulement de la réaction d'estérification [3].

IV.1.6. Suivi de la réaction d'estérification de la cellulose

➤ Cas de l'acétate de cellulose

La comparaison des spectres IR-TF de la cellulose non traitée et de la cellulose traitée permet d'affirmer que l'estérification a bien eu lieu figure IV.11 :

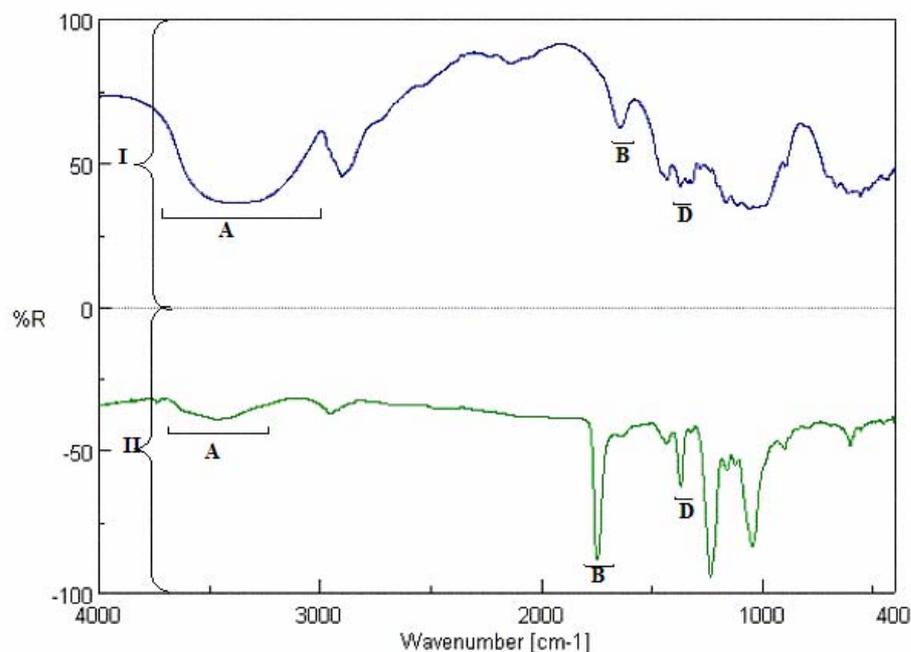


Figure IV.11: Spectre représentant (I cellulose, II acétate de cellulose)

• La cellulose :

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} – 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O d'une extrémité réductrice 1722cm^{-1} ,

D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1410cm^{-1} .

• Acétate de cellulose :

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} – 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O normale d'un ester 1722cm^{-1} ,

D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1410cm^{-1} .

L'analyse des spectres de la figure IV.11 permet de constater la disparition quasi-totale des groupements OH, et l'apparition de la bande caractéristique des carbonyles à 1722cm^{-1} (spectre II).

Nous pouvons affirmer que la diffusion des groupements acétates dans les fibres de la cellulose a été facilitée par l'absence d'encombrement stérique.

➤ Cas du butanoate de cellulose

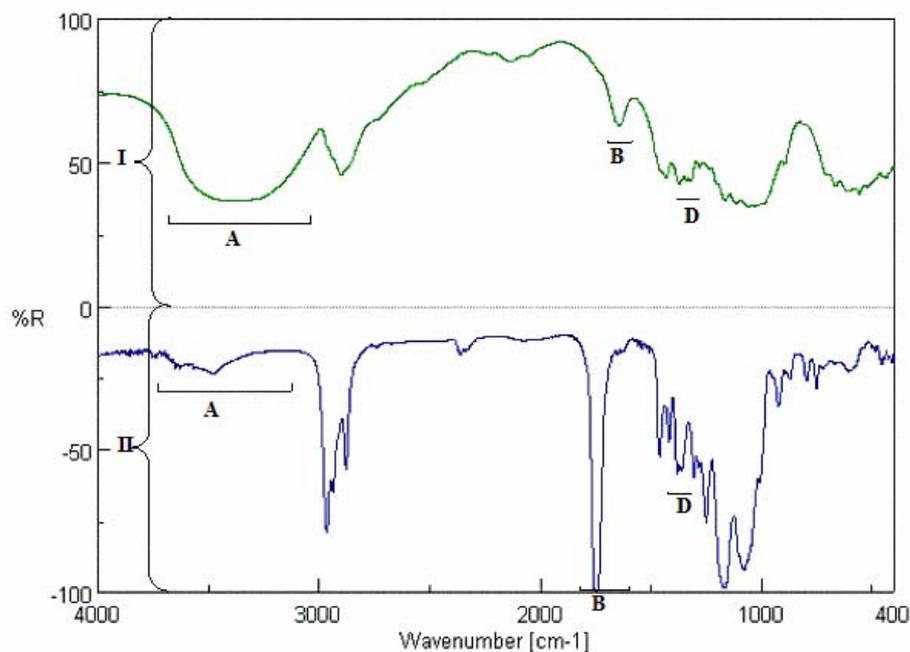


Figure IV.12: Spectre représentant (I cellulose non traité, II butanoate de cellulose)

• La cellulose :

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} – 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O d'une extrémité réductrice 1722cm^{-1} ,

D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1410cm^{-1} .

• Butanoate de cellulose :

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} – 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O normale d'un ester 1780cm^{-1} ,

D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1402cm^{-1} .

Dans ce cas également la bonne diffusion du butanoyle a permis d'avoir une estérification avancée de la cellulose (spectre II)

➤ **Cas du pentanoate de cellulose :**

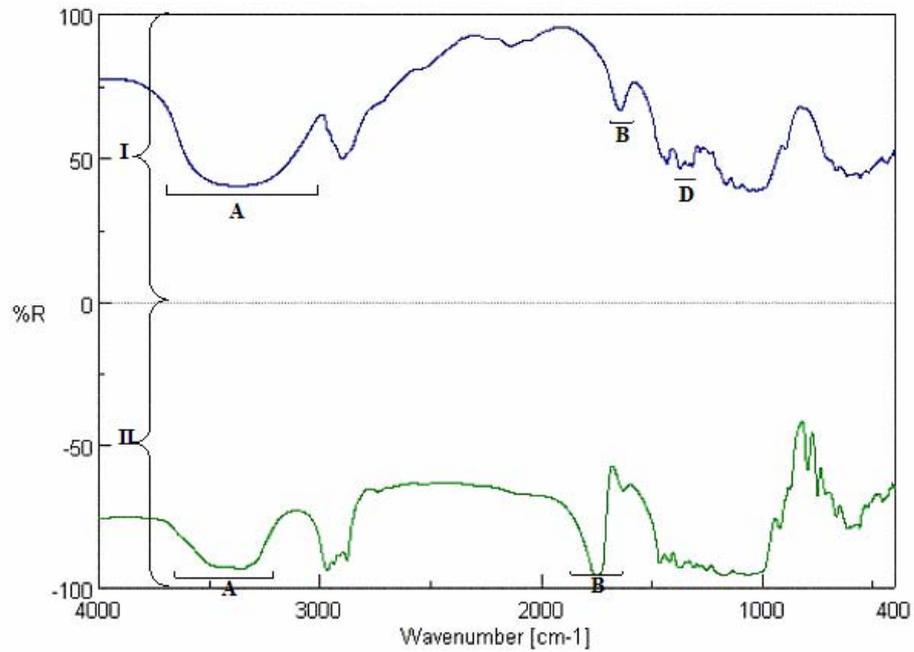


Figure IV.13: Spectre représentant (I cellulose non traitée, II pentanoate de cellulose)

• **La cellulose :**

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} - 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O d'une extrémité réductrice 1722cm^{-1} ,

D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1410cm^{-1} .

• **Pentanoate de cellulose :**

A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} - 3600cm^{-1} ,

B : Elongation C=O normale d'un ester 1780cm^{-1} .

➤ Cas de l'heptanoate de cellulose

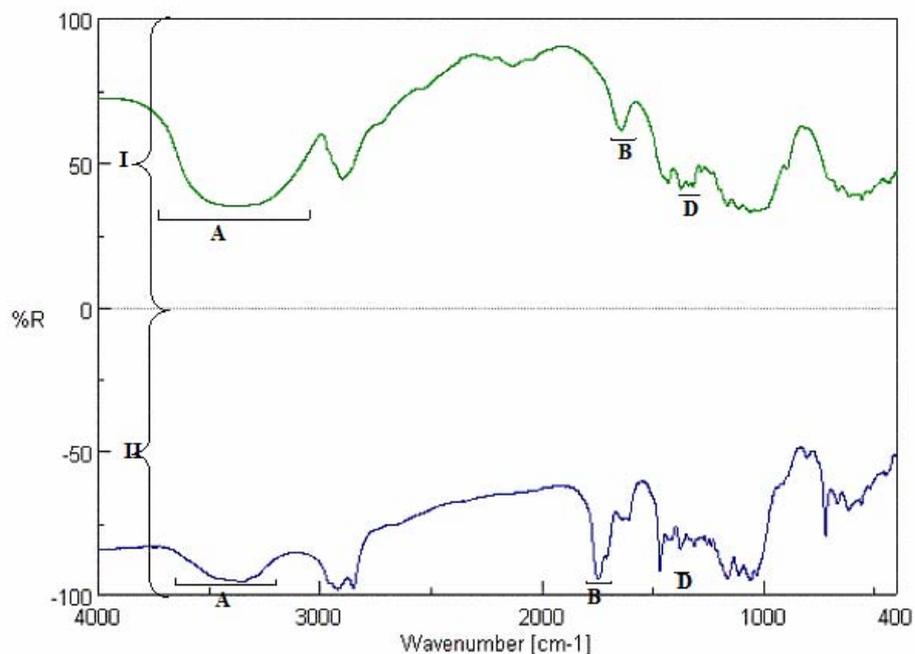


Figure IV.14: Spectre représentant (I cellulose non traitée, II heptanoate de cellulose)

• La cellulose :

- A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,
- B : Elongation C=O d'une extrémité réductrice 1722cm^{-1} ,
- D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1410cm^{-1} .

• Heptanoate de cellulose :

- A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,
- B : Elongation C=O, d'un ester 1780cm^{-1} ,
- D : Déformation angulaire dans le plan C-O-H 1415cm^{-1} .

➤ Cas de l'octanoate de cellulose :

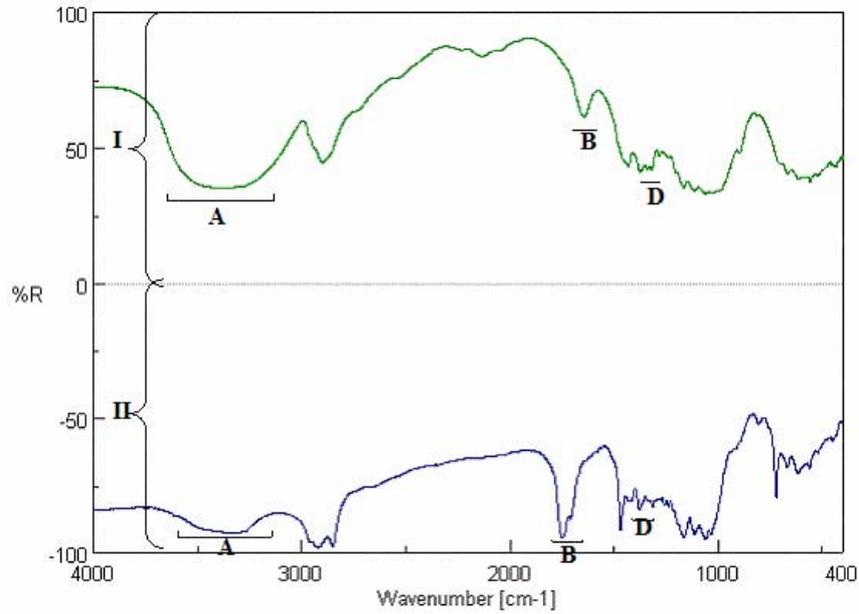


Figure IV.15: Spectre représentant (I cellulose non traitée, II octanoate de cellulose)

• La cellulose :

- A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,
- B : Elongation C=O d'une extrémité réductrice 1722cm^{-1} ,
- D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1410cm^{-1}

• Octanoate de cellulose :

- A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,
- C : Elongation C=O, d'un ester 1780cm^{-1} ,
- E : Déformation angulaire dans le plan C-O-H 1408cm^{-1} ,

➤ Cas du stéarate de cellulose

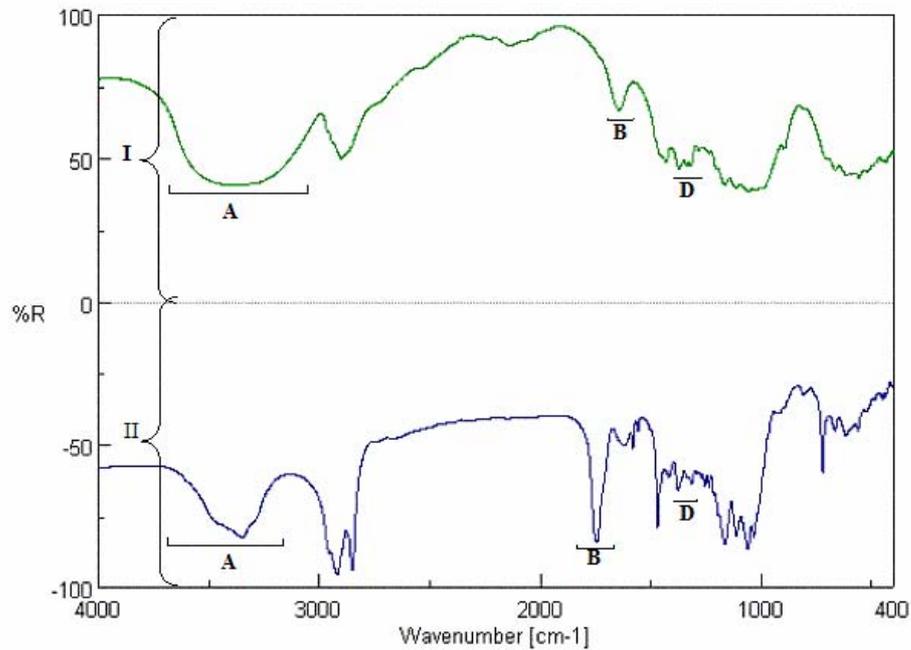


Figure IV.16: Spectre représentant (I cellulose non traitée, II stéarate de cellulose)

• La cellulose :

- A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,
- B : Elongation C=O d'une extrémité réductrice 1722cm^{-1} ,
- D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1410cm^{-1}

• Stéarate de cellulose :

- A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,
- B : Elongation C=O, d'un ester 1780cm^{-1} ,
- D : Déformation angulaire dans le plan C-O-H 1410cm^{-1} ,

➤ Cas du benzoate de cellulose

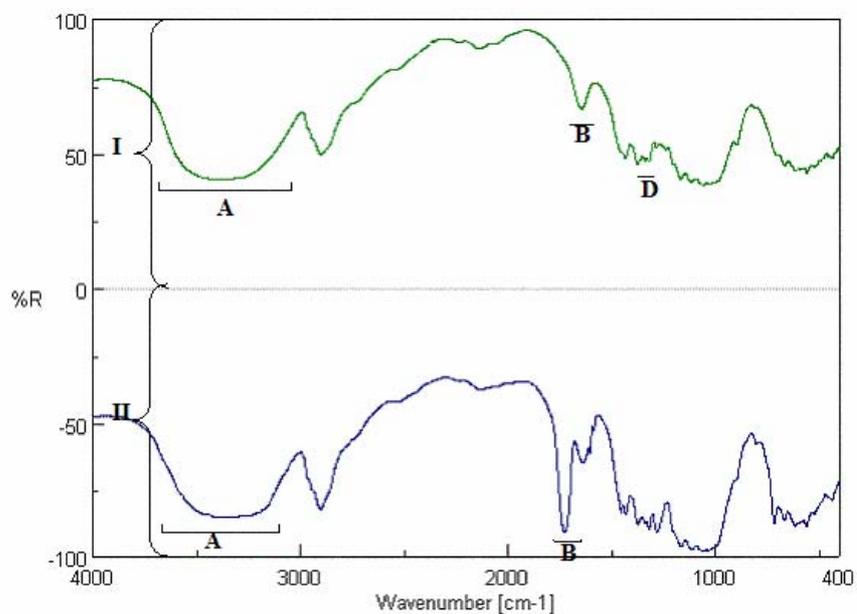


Figure IV.17: Spectre représentant (I cellulose non traitée, II benzoate de cellulose)

• La cellulose :

- A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,
- B : Elongation C=O d'une extrémité réductrice 1722cm^{-1} ,
- D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1410cm^{-1}

• Benzoate de cellulose :

- A : Elongation O-H, pont hydrogène inter moléculaire 3100cm^{-1} 3600cm^{-1} ,
- B : Elongation C=O d'ester 1715cm^{-1} ,

➤ Cas du phénylméthanoate de cellulose

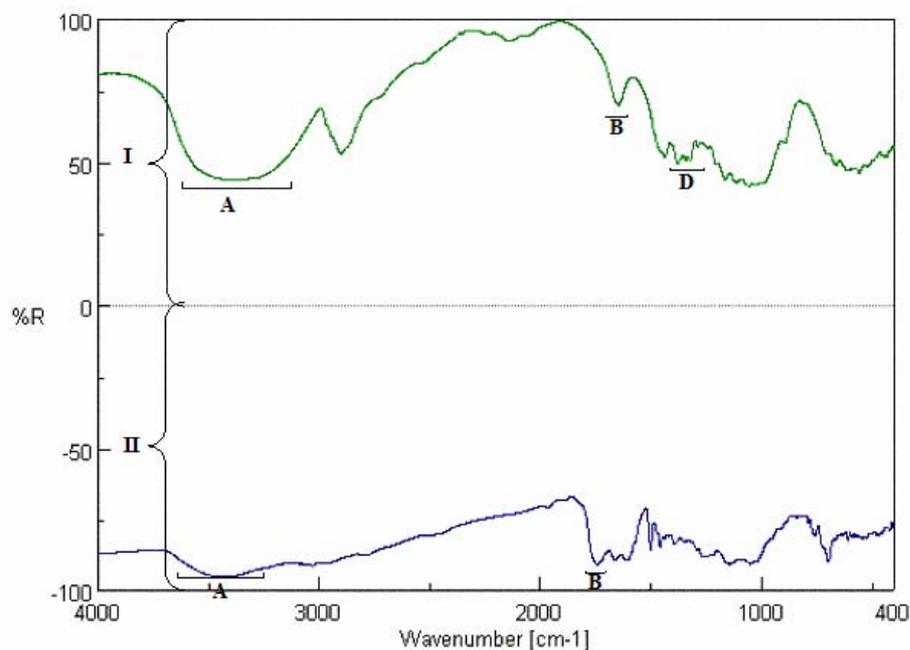


Figure IV.18: Spectre représentant (I cellulose non traitée, II phénylméthanoate de cellulose)

• La cellulose :

- A : Elongation O-H, pont hydrogène inter ou intra moléculaire 3100cm^{-1} – 3600cm^{-1} ,
- B : Elongation C=O d'une extrémité réductrice 1722cm^{-1} ,
- D : Déformation angulaire dans le plan de C-O-H 1410cm^{-1}

• phénylméthanoate de cellulose :

- A : Elongation O-H, pont hydrogène inter moléculaire 3100cm^{-1} – 3600cm^{-1} ,
- B : Elongation C=O normale d'ester 1700cm^{-1} ,

L'interprétation des spectres illustrés par les figures IV.13-IV.18 et l'analyse des résultats des degrés de substitution des divers esters cellulosiques obtenus (tableau IV.3), a permis d'affirmer que l'estérification de la cellulose décroît avec l'encombrement stérique provoqué par :

- augmentation de la longueur de la chaîne alkyle.
- Ou par le noyau aromatique.

Chlorure d'acide	Masse de Chlorure d'acide	Masse de cellulose	Rdt %	DS
Chlorure Acide Acétique	11.61g	1 g	78%	2.85
Chlorure Acide Butyrique	15.76g	1 g	87%	2.80
Chlorure Acide Pentanoïque	17.84g	1 g	65%	2.13
Chlorure Acide Héptanoïque	21.97g	1 g	72%	2.05
Chlorure Acide Octanoïque	24.05g	1 g	83%	2.10
Chlorure Acide Stéarique	44.77g	1 g	75%	1.85
Chlorure Acide Benzoïque	20.79g	1 g	62%	1.10
Chlorure Acide Phényléthanoïque	22.86g	1 g	64%	1.22

Tableaux IV.3 : tableaux présente le rendement et le degré de substitution de l'estérification.

IV.2.Utilisation des renforts celluloses dans les photopolymères acrylates

Une fois synthétisés, nous avons utilisé les dérivés celluloses comme renforts dans des matrices photo polymérisables, l'objectif recherché est d'évaluer l'influence de ces renforts sur:

- 1- la cinétique de photo polymérisation.
- 2- Les propriétés des matériaux composites obtenus comparativement à la matrice de départ.

Les renforts ont été utilisé à des concentration de 3 et 5% en masse et la résine de départ est formée d'un polyuréthane diacrylate (Ebecryl 8402) dilué dans l'héxadioldiacrylate (HDDA) dans un rapport 4/1 et d'un photo amorceur, le diméthylhydroxy acetophénone (Darocure 1173) à 3% en masse.

Les cinétiques de photo polymérisation ont été suivies par spectroscopie IR-TF, en évaluant à chaque fois la décroissance de la bande d'absorption des doubles liaisons acrylates à 810 cm^{-1} .

Pour mieux expliciter notre démarche et à titre d'exemple, nous présenterons à travers les figure IV.19, IV.20, IV.21, le spectre IR-TF réalisé sur la formulation photo polymérisable à base de cellulose non traitée avant et après irradiation.

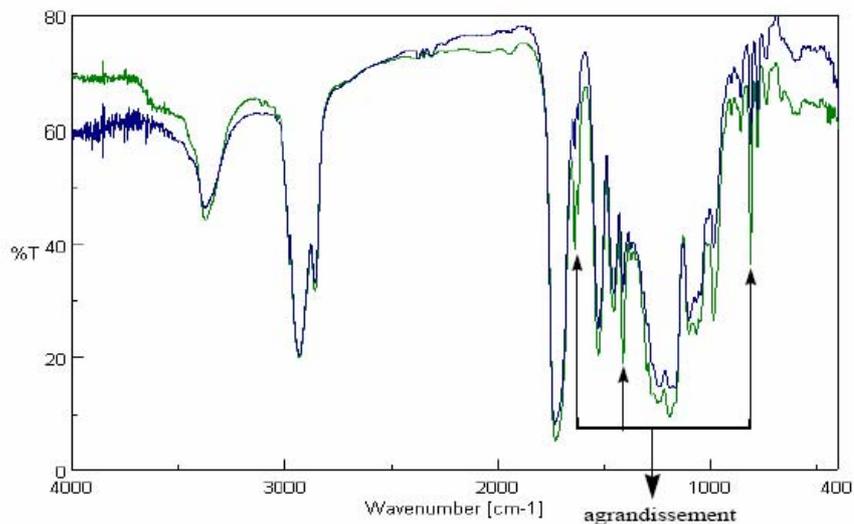


Figure IV.19 Spectre de transmission IR de la formulation polymérisable :

— Avant irradiation, — Après 30 secondes d'irradiation

Le zoom de la zone située 1750cm^{-1} et 785cm^{-1} .

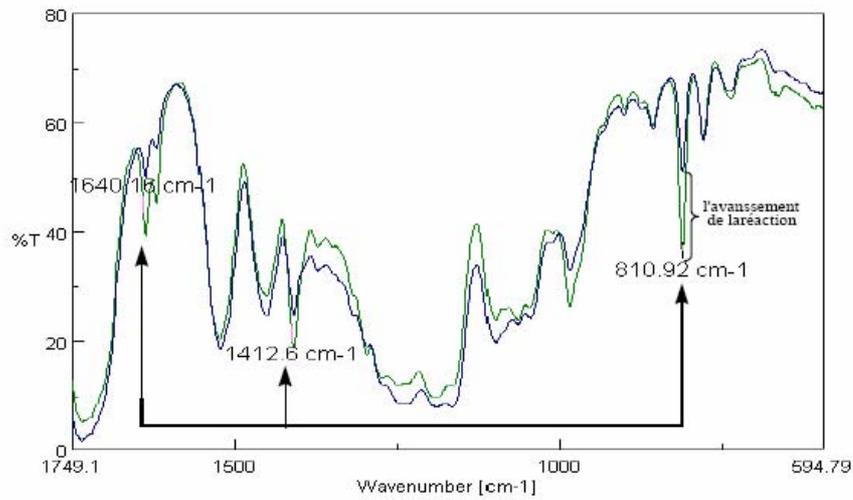


Figure IV.20 : l'étalement du spectre de transition IR de la formulation polymérisable

— Avant irradiation, — Après 30 secondes d'irradiation

Ce spectre montre les principales modifications de l'avancement de la réaction de photo polymérisation.

La bande d'absorption que nous avons suivi est située à 810 cm^{-1} .

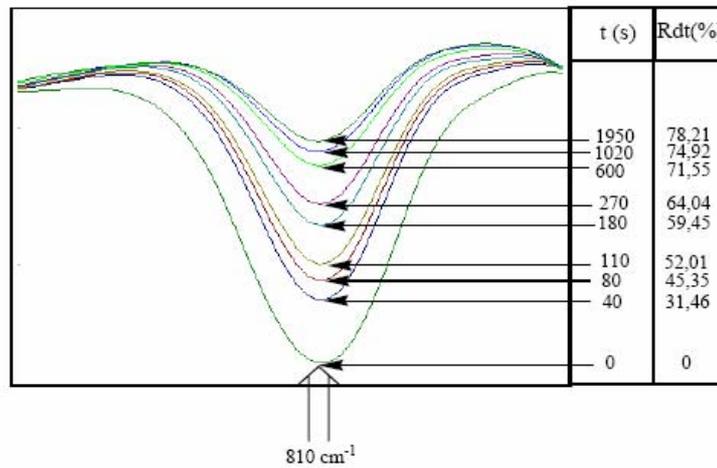


Figure IV.21 : Variation de la densité optique à 810 cm^{-1} à différents temps d'irradiation.

Cette décroissance nous permettra de tracer le profil de la cinétique de photo polymérisation (figure IV.22).

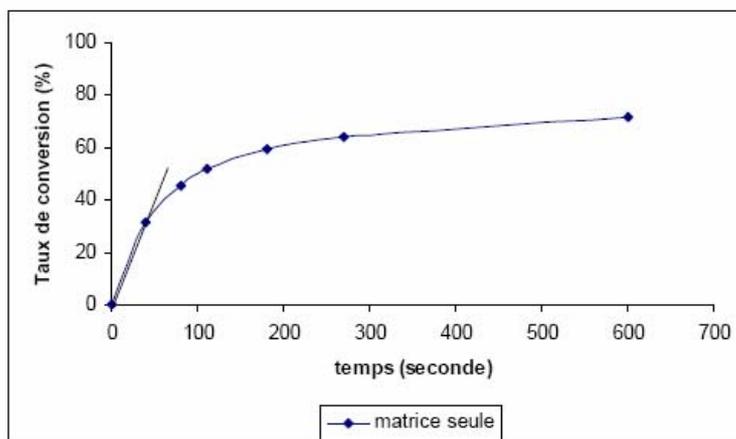


Figure IV.22: Evolution du taux de conversion des acrylates en fonction du temps d'irradiation.

La vitesse de photo polymérisation est calculée à l'aide de la tangente

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{31,46}{40} = 0,79 s^{-1}$$

Sachant que:

T: Taux de conversion.

t: temps d'irradiation.

✓ Composite acrylate/cellulose non traitée :

Les cinétiques de la réaction de photopolymérisation pour les différents types de formulation sont présentées sur la figure suivante :

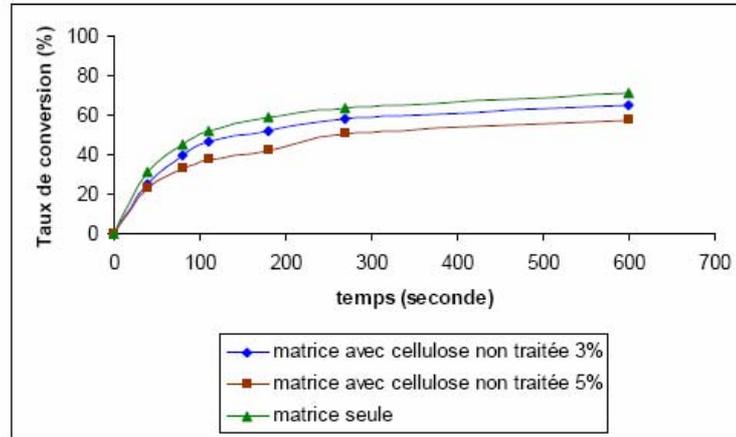


Figure IV.23 : Evolution du taux de conversion des acrylates avec cellulose non traitée en fonction du temps d'irradiation.

Calcul de la vitesse pour les formulations

- **Formulation sans renfort**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{31,46}{40} = 0,79s^{-1}$$

- **Formulation à 3% cellulose non traité**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{25,63}{40} = 0,64s^{-1}$$

- **Formulation à 5% cellulose non traité**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{22,79}{40} = 0,57s^{-1}$$

Nous pouvons constater qu'au début, le milieu étant fluide, les vitesses d'amorçage de la réaction de photo polymérisation de toutes les formulations varient peu. Mais au fur et à mesure que la réaction se produit le taux de conversion des acrylates, dans les systèmes renforcés chute. Les fibres de cellulose ralentissent l'interaction entre les rayonnements UV et le milieu réactionnel. D'un autre côté ce blocage est accéléré quand on augmente la concentration de la cellulose non traitée dans la formulation.

✓ Composite acrylates/acétate de cellulose:

Le profile de la cinétique de photo polymérisation est illustrés par la figure IV.24

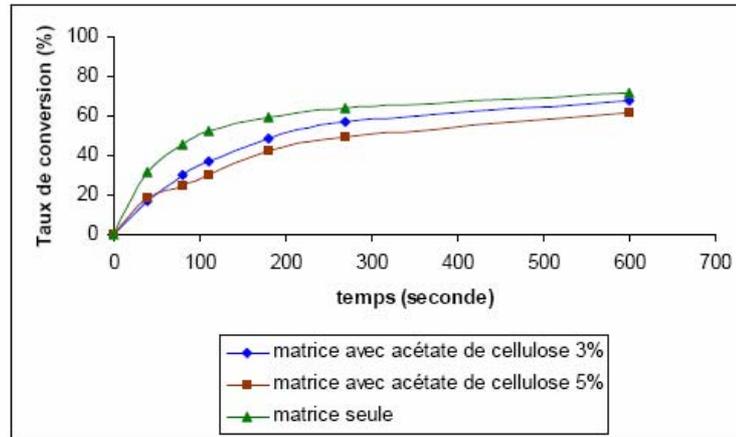


Figure IV.24 : Evolution du taux de conversion des acrylates en fonction du temps d'irradiation.

Calcul de la vitesse pour les formulations

- **Formulation sans renfort**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{31,46}{40} = 0,79s^{-1}$$

- **Formulation à 3% d'acétate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{17,15}{40} = 0,44s^{-1}$$

- **Formulation à 5% d'acétate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{18,49}{40} = 0,46s^{-1}$$

Nous remarquons que l'acétate de cellulose incorporé induit une chute de la vitesse d'amorçage par rapport à la matrice seule, comparativement au cas précédent, nous pouvons affirmer qu'il y a un effet "estérification du renfort" sur la vitesse de photo polymérisation. Les groupements acétates greffés dans la cellulose bloque d'avantage l'interaction rayonnement UV (milieu réactionnel) par ailleurs ce blocage augmente avec l'augmentation de la concentration du renfort (acétate de cellulose) dans la matrice.

✓ **Composite acrylates/butanoate de cellulose:**

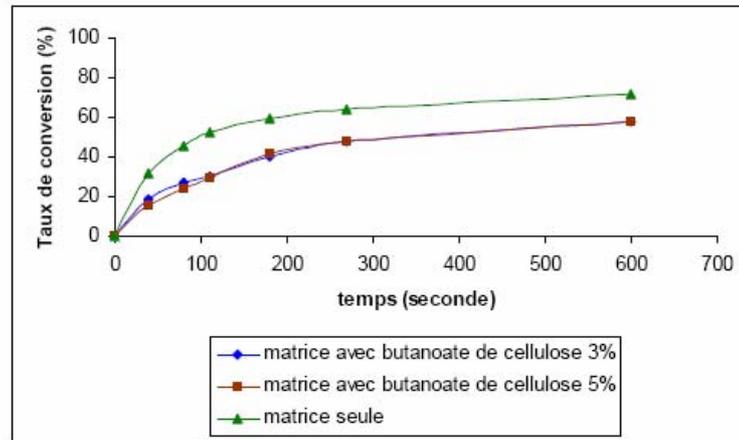


Figure IV.25 : Evolution du taux de conversion des acrylates en fonction du temps d'irradiation.

Calcul de la vitesse pour les formulations

- **Formulation sans renfort**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{31,46}{40} = 0,79s^{-1}$$

- **Formulation à 3% d'acétate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{18,7}{40} = 0,47s^{-1}$$

- **Formulation à 5% d'acétate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{15,67}{40} = 0,40s^{-1}$$

Nous constatons dans ce cas également que l'interaction du butanoate de cellulose ralentit la réaction de photo polymérisation, le taux de conversion des acrylates chute d'environ 20%.

✓ **Composite acrylate/pentanoate de cellulose:**

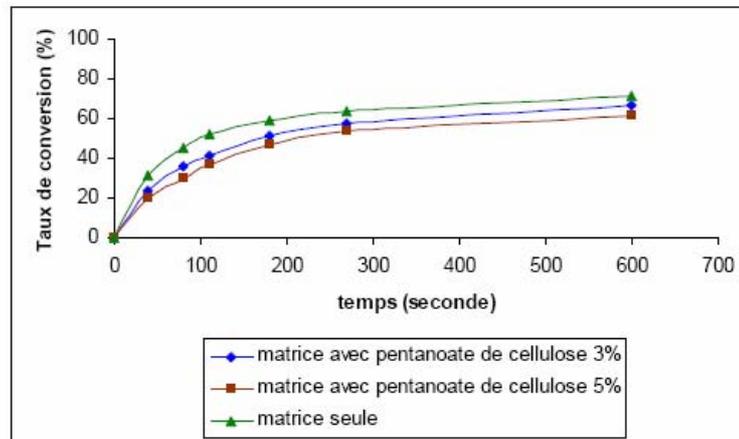


Figure IV.26 : Evolution du taux de conversion des acrylates en fonction du temps d'irradiation.

Calcul de la vitesse pour les formulations

- **Formulation sans renfort**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{31,46}{40} = 0,79s^{-1}$$

- **Formulation à 3% de pentanoate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{23,68}{40} = 0,6s^{-1}$$

- **Formulation à 5% de pentanoate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{19,66}{40} = 0,5s^{-1}$$

✓ **Composite acrylate/heptanoate de cellulose:**

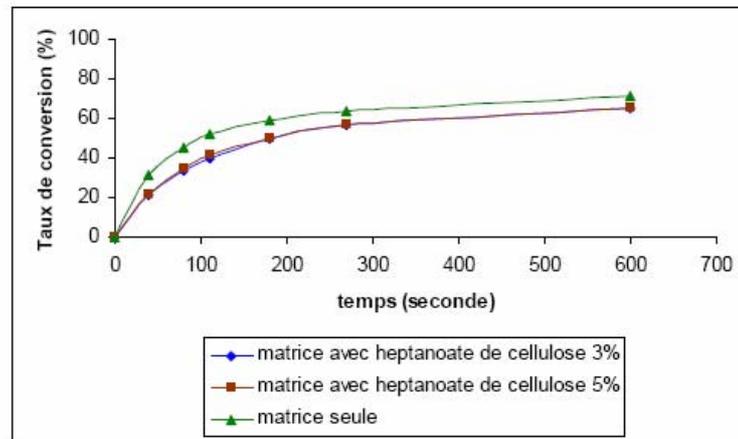


Figure IV.27 : Evolution du taux de conversion des acrylates en fonction du temps d'irradiation.

Calcul de la vitesse pour les formulations

- **Formulation sans renfort**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{31,46}{40} = 0,79s^{-1}$$

- **Formulation à 3% de heptanoate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{21,17}{40} = 0,53s^{-1}$$

- **Formulation à 5% de heptanoate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{21,71}{40} = 0,54s^{-1}$$

✓ **Composite acrylates/octanoate de cellulose:**

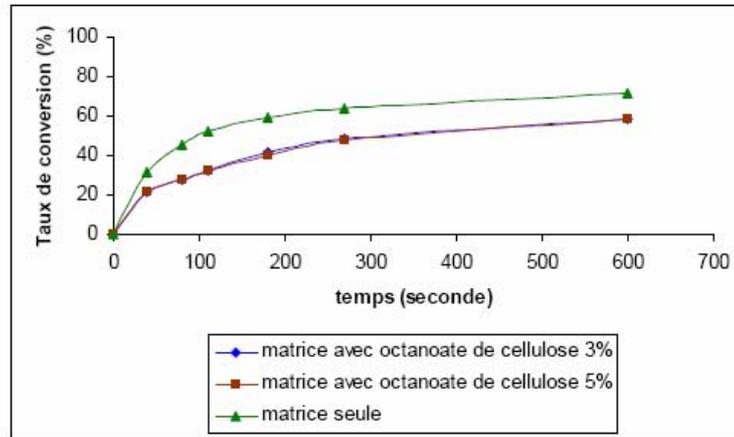


Figure IV.28 : Evolution du taux de conversion des acrylates en fonction du temps d'irradiation.

Calcul de la vitesse pour les formulations

- **Formulation sans renfort**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{31,46}{40} = 0,79s^{-1}$$

- **Formulation à 3% d'octanoate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{21,48}{40} = 0,54s^{-1}$$

- **Formulation à 5% d'octanoate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{21,63}{40} = 0,54s^{-1}$$

✓ Composite acrylate/stéarate de cellulose:

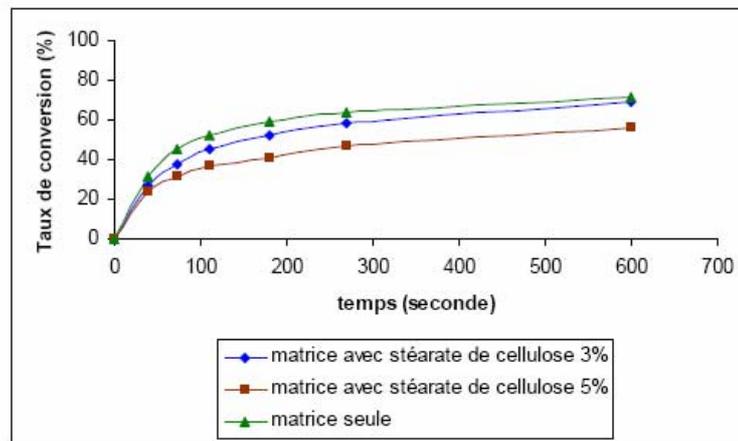


Figure IV.29 : Evolution du taux de conversion des acrylates en fonction du temps d'irradiation.

Calcul de la vitesse pour les formulations

- **Formulation sans renfort**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{31,46}{40} = 0,79s^{-1}$$

- **Formulation à 3% de stéarate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{26,88}{40} = 0,67s^{-1}$$

- **Formulation à 5% de stéarate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{23,9}{40} = 0,59s^{-1}$$

La conclusion que nous pouvons tirer, en analysant les figures IV.26-IV.29 est qu'à chaque fois que la cellulose est modifiée, son utilisation comme renfort fait baisser la vitesse d'amorçage de la réaction ainsi que le taux de conversion des groupements acrylates.

L'effet "estérification" est donc une fois de plus confirmé. Par ailleurs, il ressort qu'il n'y a pas d'effet de chaîne alkyle sur le processus de photo polymérisation.

✓ Composite acrylate/benzoate de cellulose:

Il apparaît clairement que le groupement benzoate constitué un piège à photon, il concurrence la réaction principale qui est celle de la conversion acrylates. En effet les protons induisent des radicaux stables sur le noyau aromatique, ceci a pour conséquence un diminue de la vitesse de photo polymérisation (figure IV.30).

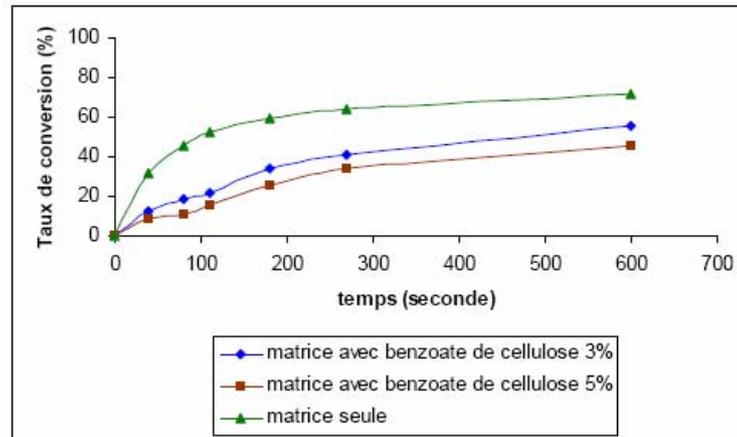


Figure IV.30 : Evolution du taux de conversion des acrylates en fonction du temps d'irradiation.

Calcul de la vitesse pour les formulations

- **Formulation sans renfort**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{31,46}{40} = 0,79s^{-1}$$

- **Formulation à 3% de benzoate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{12}{40} = 0,3s^{-1}$$

- **Formulation à 5% de benzoate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{8,11}{40} = 0,20s^{-1}$$

✓ Composite acrylate/phénylméthanoate de cellulose:

Il n'y a pas d'effet piège à photons à cause de l'instabilité des radicaux qui peuvent être générés sur le noyau benzénique. L'influence sur la vitesse et le taux de conversion des acrylates est provoquée uniquement par la chaîne cellulosique.

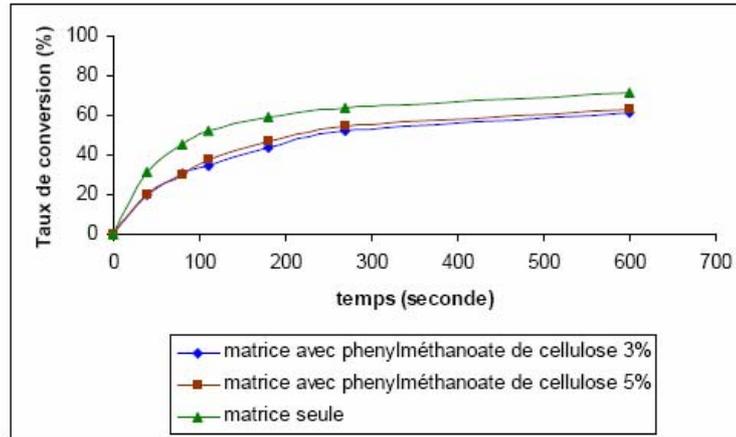


Figure IV.31 : Evolution du taux de conversion des acrylates en fonction du temps d'irradiation.

Calcul de la vitesse pour les formulations

- **Formulation sans renfort**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{31,46}{40} = 0,79s^{-1}$$

- **Formulation à 3% de phénylméthanoate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{20,32}{40} = 0,51s^{-1}$$

- **Formulation à 5% de phénylméthanoate de cellulose**

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{19,81}{40} = 0,49s^{-1}$$

Conclusion

Au terme de cette étude cinétique, nous tirerons trois conclusions:

- 1- l'estérification de la cellulose induit une diminution de la vitesse de photo polymérisation et du taux de conversion des acrylates.
- 2- L'utilisation des groupements type "benzoate" dans l'estérification constitué un piège à photon.
- 3- La réaction de photo polymérisation est insensible à la longueur de la chaîne alkyle des différents chlorures utilisés pour l'estérification.

IV.3. Résistance aux solvants :

Cette technique est basé sur l'immersion du film du composite synthétisé dans différents solvants (Méthanol, Chloroforme, et Hexane), la perte de masse du film du à la progression du solvant est donnée par l'expression:

$$T\% = \frac{(m_0 - m_i)}{m_0} * 100$$

Sachant que

m_0 : La masse de film avant immersion dans le solvant

m_i : La masse de film après un temps t (min)

T : Pert de masse

✓ Matrice seule

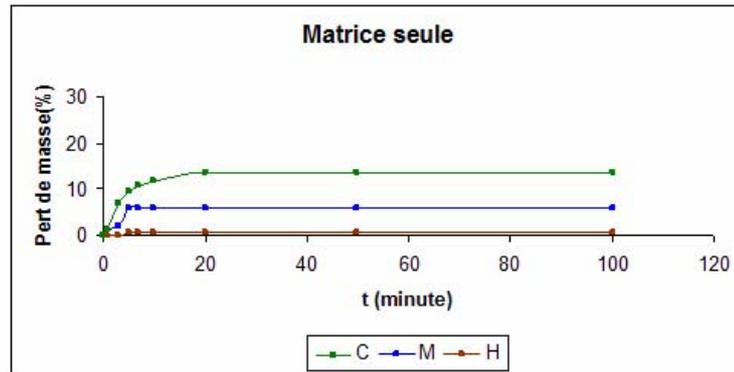


Figure IV.32 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice seule.
(H : Hexane, C : Chloroforme, M : Méthanol)

La figure IV.32 montre qu'il y a une grande stabilité vis-à-vis de l'hexane, mais une résistance un peu plus faible au méthanol (perte de masse d'environ 5% au bout de 20 min) et surtout au chloroforme (la perte de masse est d'environ 15%). Mais globalement la matrice résiste aux solvants à cause du caractère tridimensionnel du réseau polymère acrylate.

➤ Matrice avec cellulose non traité

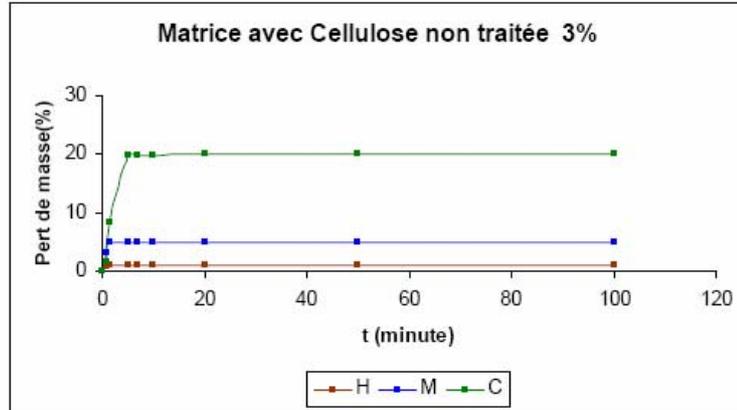


Figure IV.33 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec cellulose non traitée 3%.

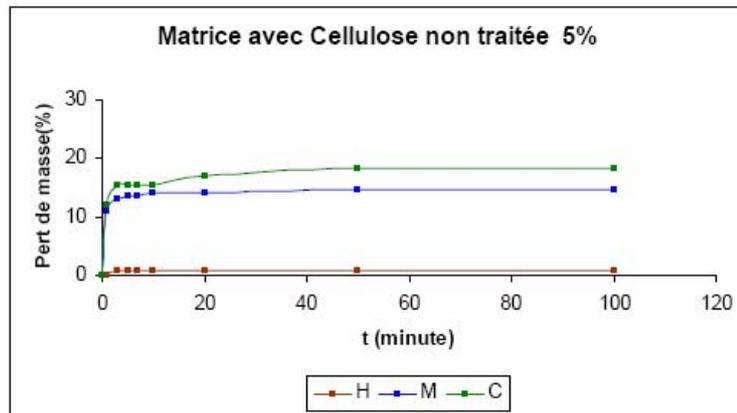


Figure IV.34 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec cellulose non traitée 5%.

Nous remarquons que dans ce cas également, le matériau résiste plus ou moins fortement aux solvants, la même tendance que précédemment est observée.

➤ Matrice avec acétate de cellulose

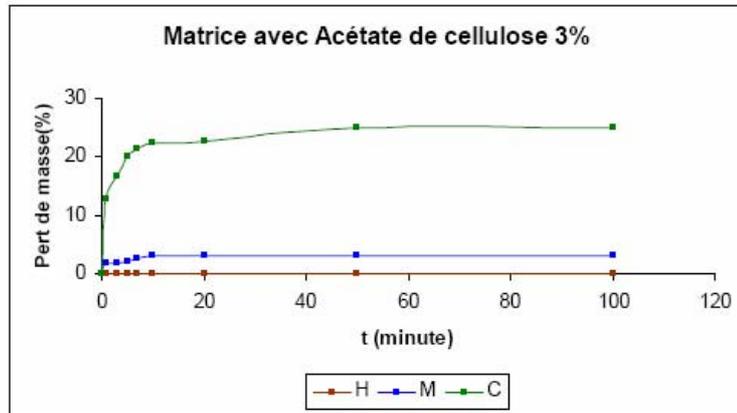


Figure IV.35 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec acétate de cellulose 3%.

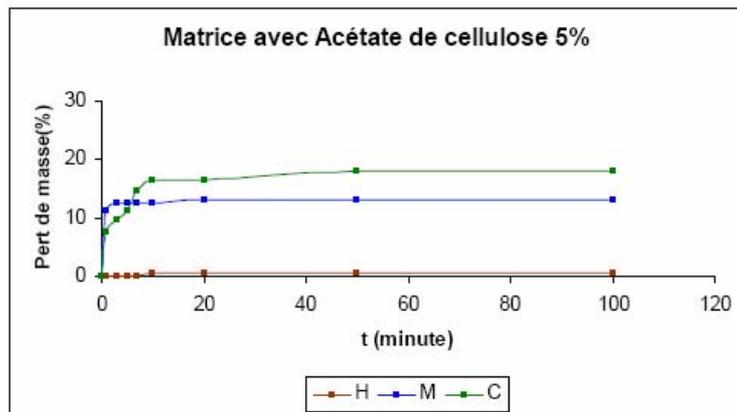


Figure IV.36 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec acétate de cellulose 5%.

➤ Matrice avec butanoate de cellulose

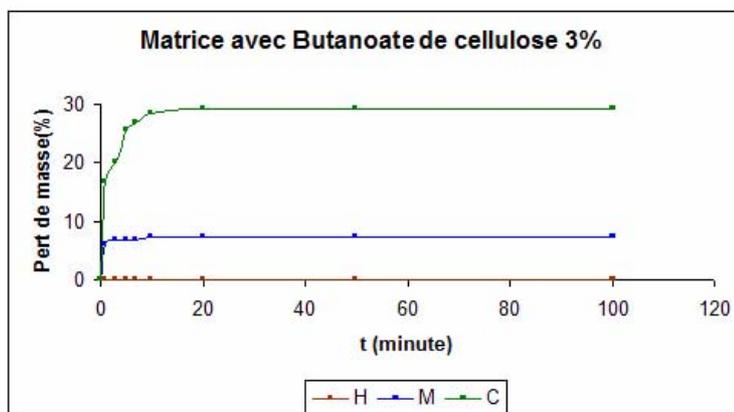


Figure IV.37 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec butanoate de cellulose 3%.

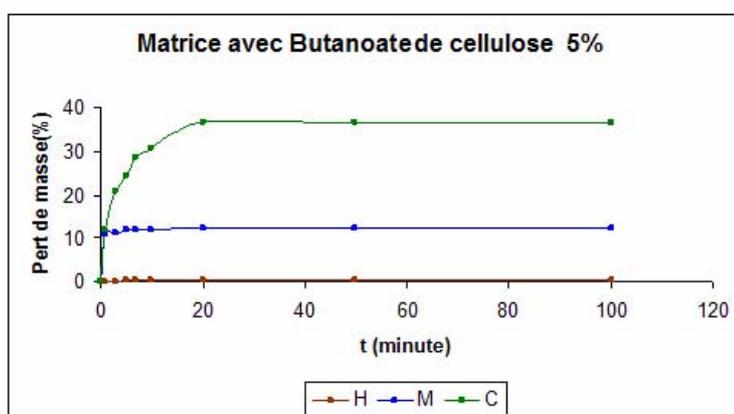


Figure IV.38 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec butanoate de cellulose 5%.

➤ Matrice avec pentanoate de cellulose

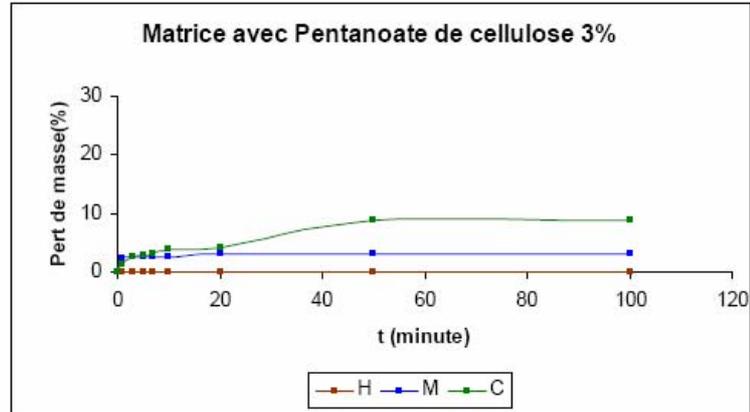


Figure IV.39 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec pentanoate de cellulose 3%.

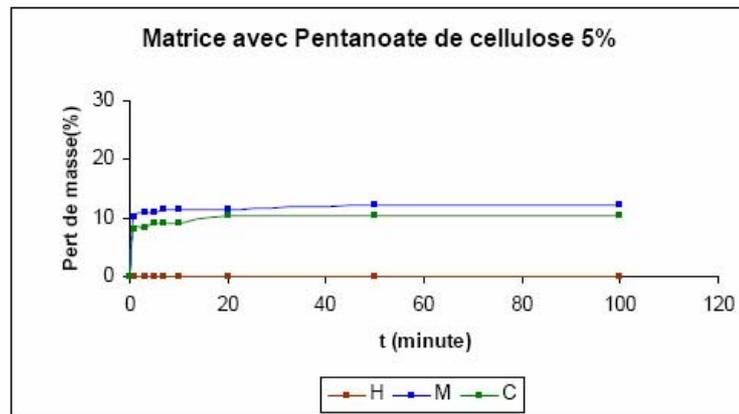


Figure IV.40 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec pentanoate de cellulose 5%.

➤ Matrice avec heptanoate de cellulose

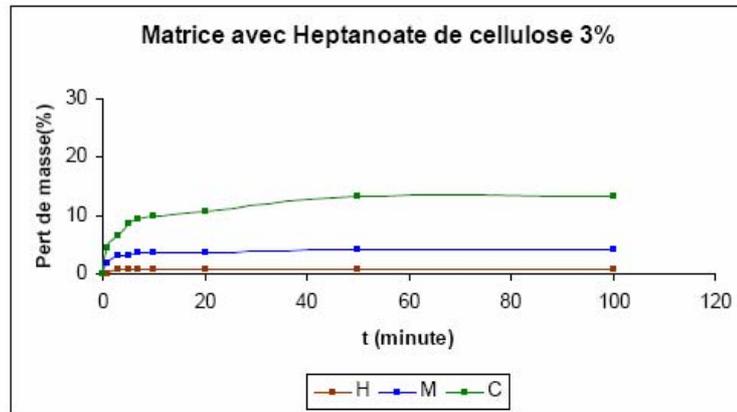


Figure IV.41 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec heptanoate de cellulose 3%.

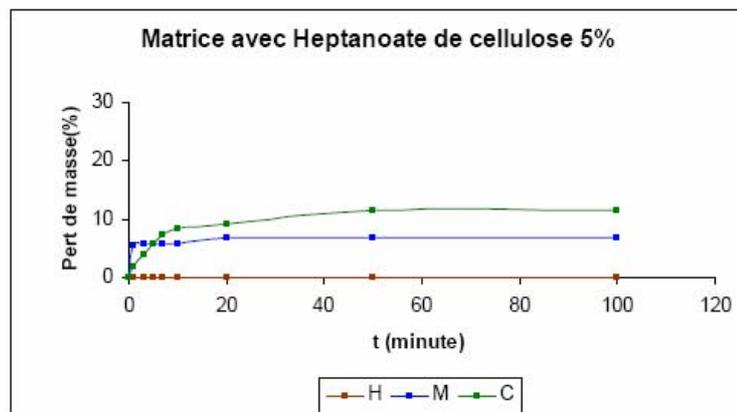


Figure IV.42 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec heptanoate de cellulose 5%.

➤ Matrice avec l'octanoate de cellulose

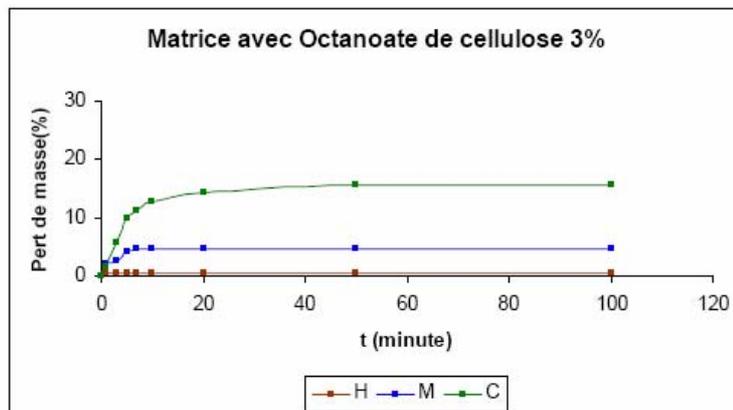


Figure IV.43 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec octanoate de cellulose 3%.

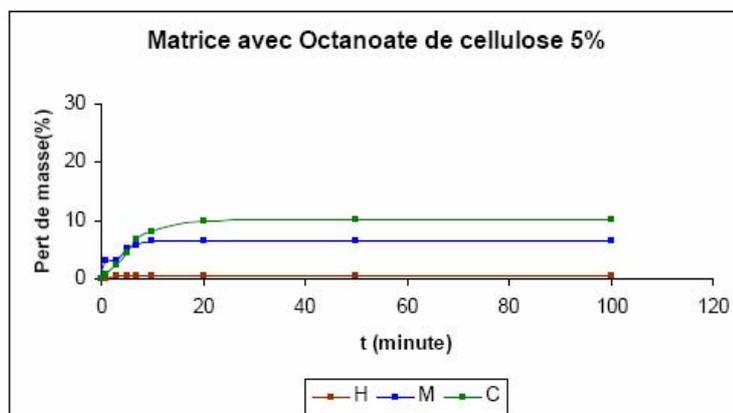


Figure IV.44 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec octanoate de cellulose 5%.

➤ Matrice avec stéarate de cellulose

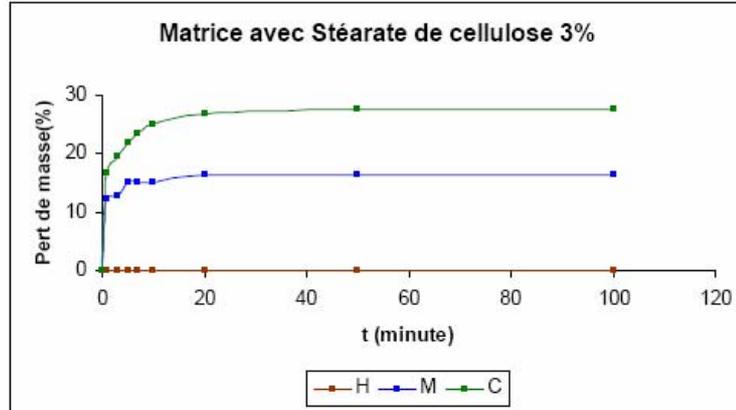


Figure IV.45 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec stéarate de cellulose 3%.

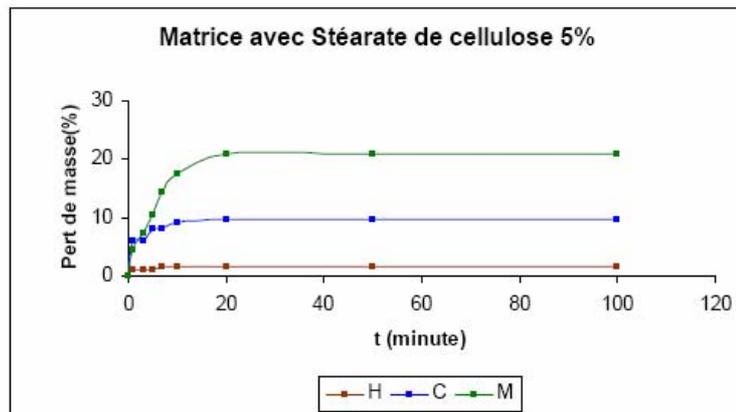


Figure IV.46 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec stéarate de cellulose 5%.

➤ Matrice avec benzoate de cellulose

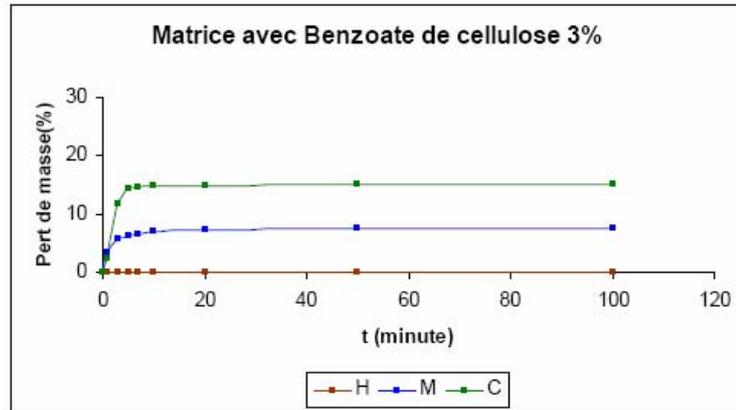


Figure IV.47 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec benzoate de cellulose 3%.

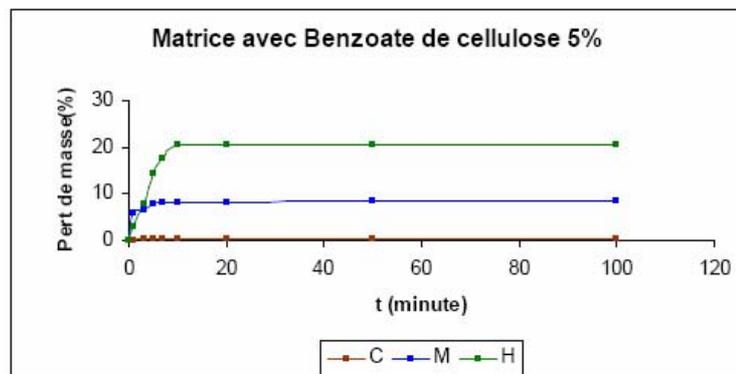


Figure IV.48 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec benzoate de cellulose 5%.

➤ Matrice avec phénylméthanoate de cellulose

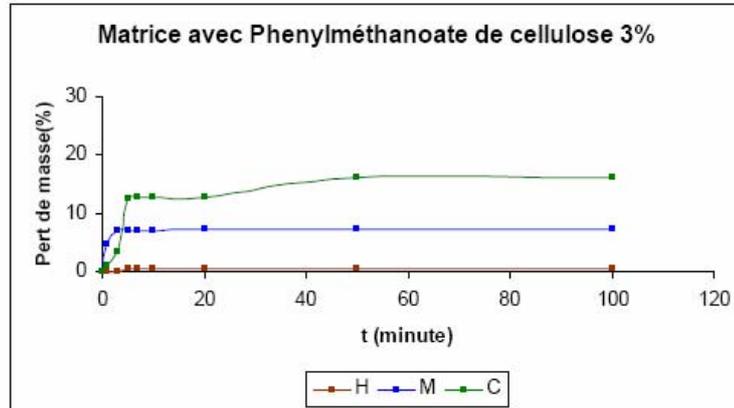


Figure IV.49 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec phénylméthanoate de cellulose 3%.

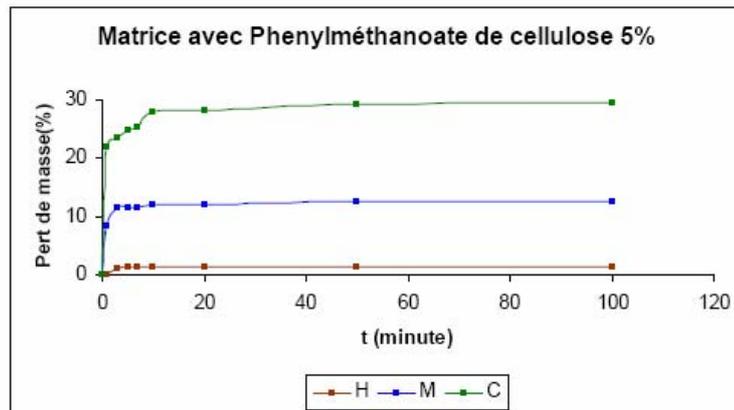


Figure IV.50 : Figure représentons la résistance aux solvants pour la matrice avec phénylméthanoate de cellulose 5%.

Conclusion:

Dans tous les matériaux composites que nous avons mis au point, nous constaté une résistance plus ou moins importante (de 0 à 20% de dégradation) et ce en fonction de la nature du solvant (polaire ou apolaire) et du taux de renfort.

IV.4. Mesure de l'angle de contact :

L'angle de contact à été mesuré à l'aide d'un goniomètre, les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Type de formulation	Angle de contact (θ°) eau
Matrice Seule	80
Matrice avec Cellulose non traitée 3%	102
Matrice avec Cellulose non traitée 5%	118
Matrice avec Acétate de cellulose 3%	132
Matrice avec Acétate de cellulose 5%	146
Matrice avec Butanoate de cellulose 3%	130
Matrice avec Butanoate de cellulose 5%	149
Matrice avec Pentanoate de cellulose 3%	125
Matrice avec Pentanoate de cellulose 5%	132
Matrice avec Heptanoate de cellulose 3%	138
Matrice avec Heptanoate de cellulose 5%	142
Matrice avec Octanoate de cellulose 3%	130
Matrice avec Octanoate de cellulose 5%	150
Matrice avec Stéarate de cellulose 3%	120
Matrice avec Stéarate de cellulose 5%	130
Matrice avec Benzoate de cellulose 3%	104
Matrice avec Benzoate de cellulose 5%	112
Matrice avec Phénylméthanoate de cellulose 3%	100
Matrice avec Phénylméthanoate de cellulose 5%	101

Tableau IV. 2 : Tableaux représentant les angles de contact des matériaux composite obtenus.

La matrice polymère acrylate présente une surface peu polaire ($\theta=80^\circ$), l'incorporation de la cellulose comme renfort accentue cette apolarité du fait que les groupements -OH de la cellulose sont bloqués par des liaisons hydrogènes. La modification de la surface de la cellulose conduit à un composite à très faible mouillabilité à cause de l'effet, de la chaîne alkyle, cette tendance hydrophobe varie peu avec la longueur de chaîne.

Pour une chaîne en C-18, nous observons une large augmentation de la mouillabilité à cause de la diminution du degré de substitution (1,85).

Pour les résultats concernant le benzoate de cellulose et le phénylméthanoate de cellulose, l'effet conjugué de la modification de surface et du faible degré de substitution, implique une plus grande disponibilité des -OH d'où une plus grande mouillabilité par rapport aux cas précédents.

IV.5. Prise en eau :

Dans ce cas, nous avons étudié l'aptitude, des matériaux composites synthétisés, à absorber l'eau dans une atmosphère saturée.

- **Matrice seule :**

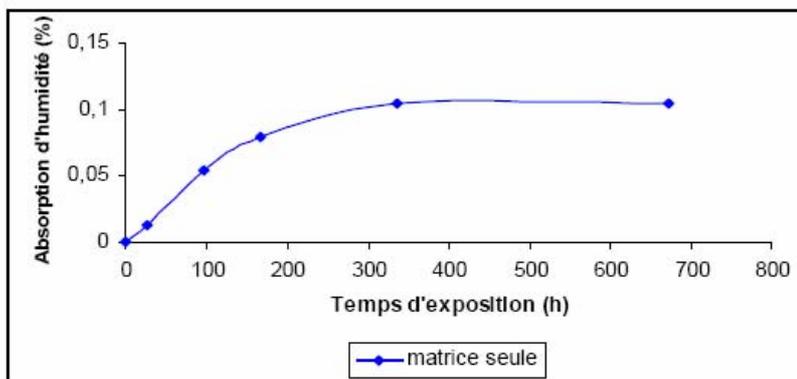


Figure IV.51 : Présentation de l'absorption d'humidité de la matrice seule en fonction de la durée d'exposition.

• **Matrice avec cellulose non traitée :**

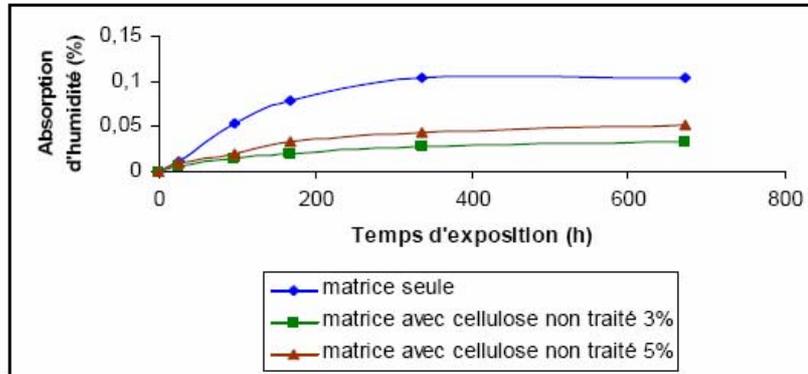


Figure IV.52 : Présentation de l'absorption d'humidité de la matrice / cellulose non traitée en fonction de la durée d'exposition.

• **Matrice avec acétate de cellulose :**

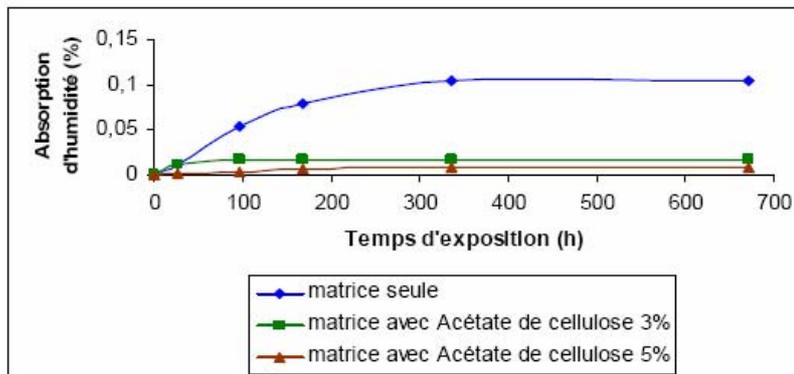


Figure IV.53 : Présentation de l'absorption d'humidité de la matrice /acétate de cellulose en fonction de la durée d'exposition.

• **Matrice avec butanoate de cellulose :**

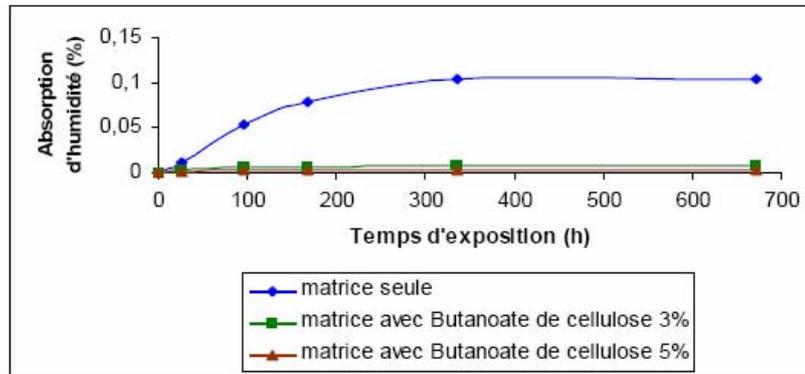


Figure IV.54 : Présentation de l'absorption d'humidité de la matrice / butanoate de cellulose en fonction de la durée d'exposition.

• **Matrice avec pentanoate de cellulose :**

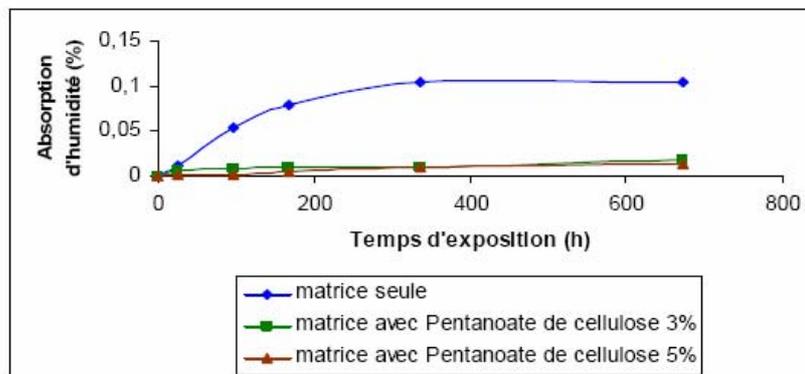


Figure IV.55 : Présentation de l'absorption d'humidité de la matrice / pentanoate de cellulose en fonction de la durée d'exposition.

• **Matrice avec heptanoate de cellulose :**

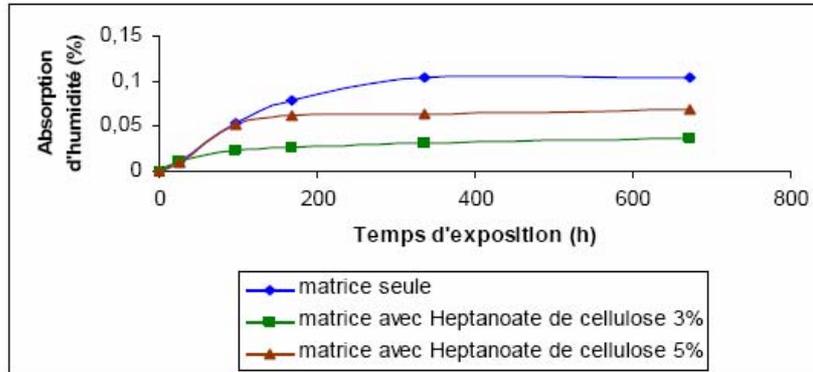


Figure IV.56 : Présentation de l'absorption d'humidité de la matrice / heptanoate de cellulose en fonction de la durée d'exposition.

• **Matrice avec octanoate de cellulose :**

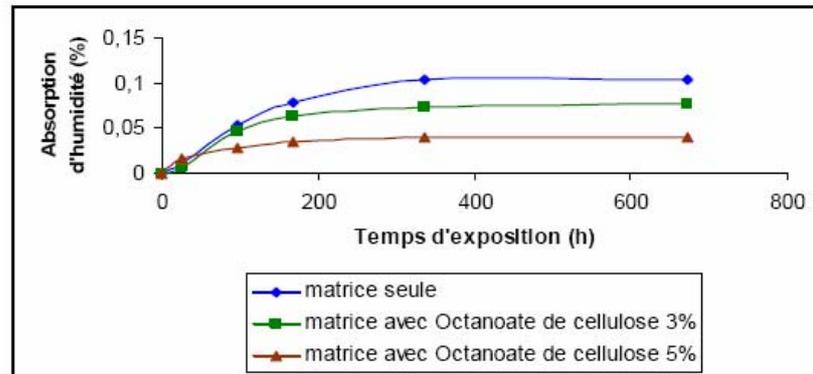


Figure IV.57 : Présentation de l'absorption d'humidité de la matrice / octanoate de cellulose en fonction de la durée d'exposition.

• **Matrice avec stéarate de cellulose :**

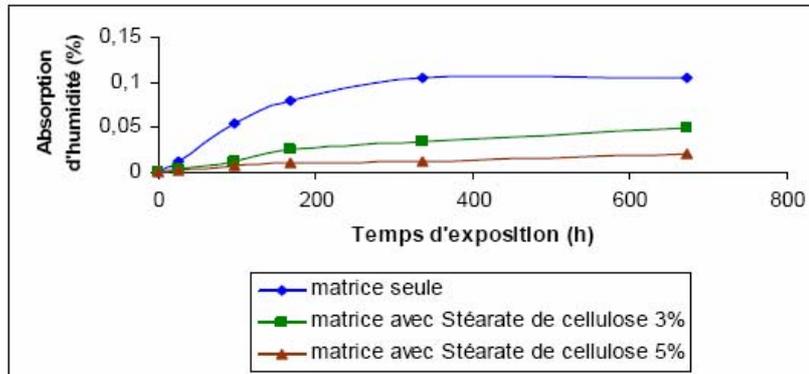


Figure IV.58 : Présentation de l'absorption d'humidité de la matrice / stéarate de cellulose en fonction de la durée d'exposition.

• **Matrice avec benzoate de cellulose :**

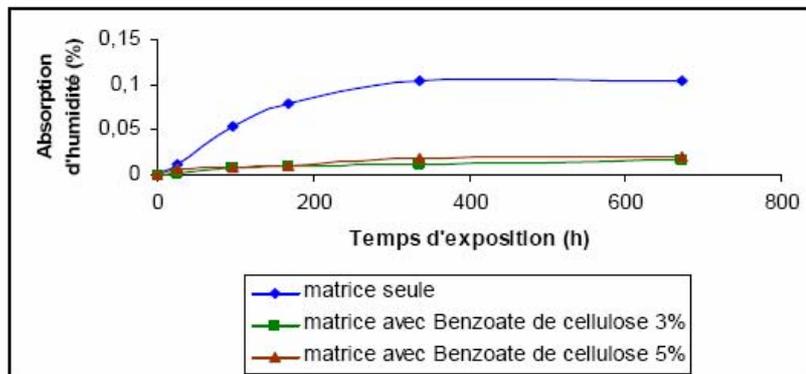


Figure IV.59 : présentation de l'absorption d'humidité de la matrice / benzoate de cellulose en fonction de la durée d'exposition.

- **Matrice avec phenylmethanoate de cellulose :**

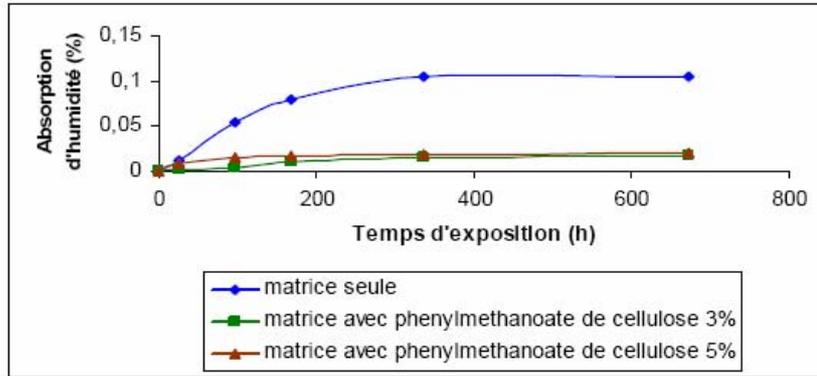


Figure IV.60 : présentation de l'absorption d'humidité de la matrice / phenylmethanoate de cellulose en fonction de la durée d'exposition.

Conclusion:

L'analyse des figures IV.51-IV.60, nous permet de dire que les matériaux synthétisés n'ont pratiquement aucune tendance à absorber l'eau, et ce quelque soit la nature et la concentration du renfort cellulosique utilisé, ces constatations se recourent parfaitement avec l'étude de la mouillabilité que nous avons mené précédemment: nos matériaux possèdent des surfaces très peu polaire.

IV.6. Biodégradation des matériaux composites acrylate cellulose

L'étude de la biodégradabilité a été réalisée en enfouissant des films de composites dans des lots contenant de la terre sèche.

La biodégradation a été suivie par IR-TF, notre intérêt c'est porté sur la décroissance de l'intensité de bande caractéristique de la liaison C-H (2986cm^{-1}) (figure IV.61).

✓ Composite acrylate/cellulose non traitée:

- **Spectre IR-TF de la biodégradation de la matrice seule:**

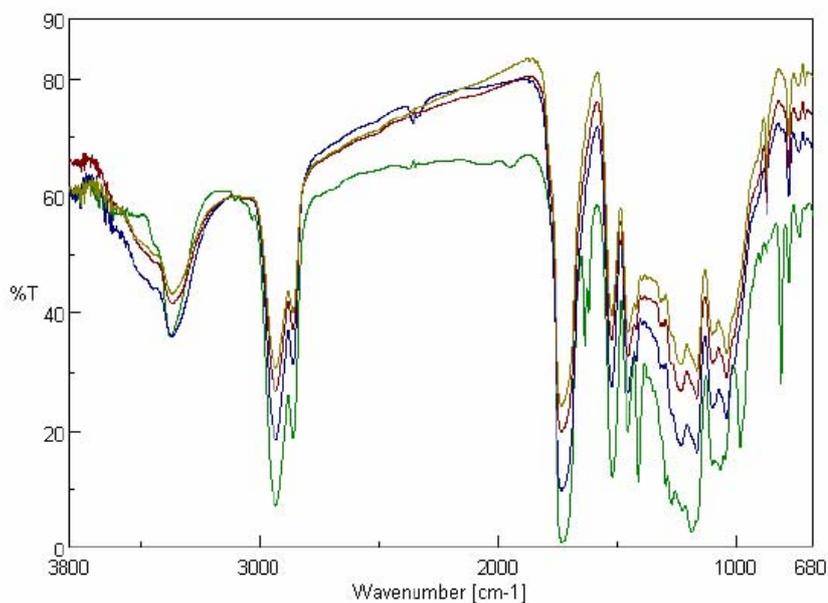
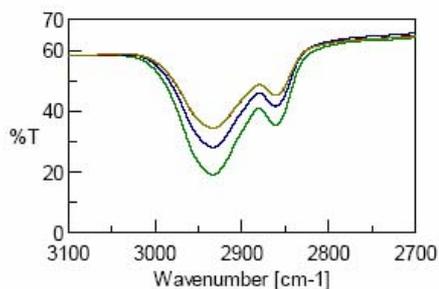
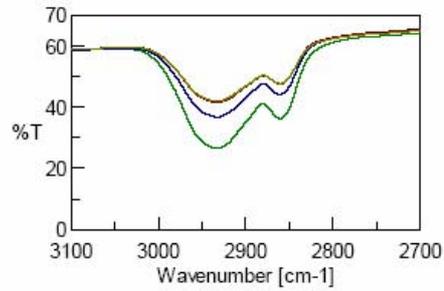


Figure IV.61 : spectre montrant le déroulement de la biodégradation de la matrice seule (0 — 2mois — 3mois — 6mois —).

- **Spectre IR-TF de la biodégradation du composite acrylate/cellulose non traitée 3%:**



- **Spectre IR-TF de la biodégradation du composite acrylate/cellulose non traitée 5%:**



- **Cinétique de la biodégradabilité des systèmes acrylate/cellulose non traitée**

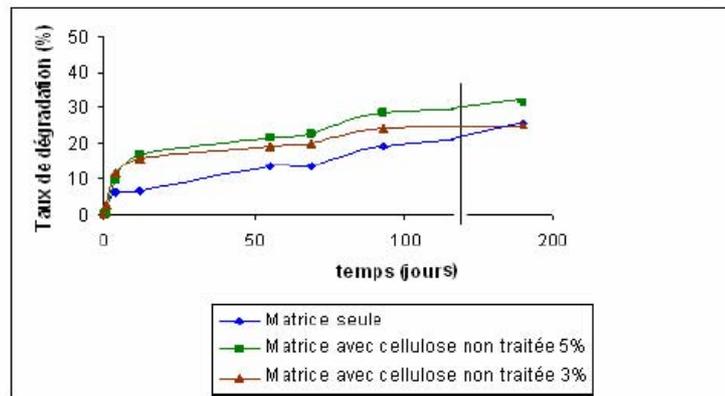


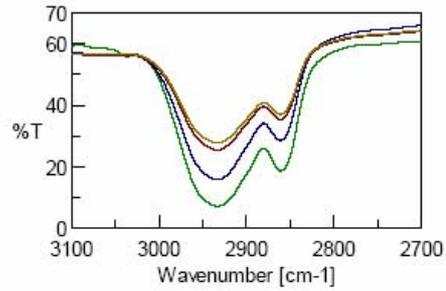
Figure IV.62 : Présentation de la biodégradation matrice / cellulose non traitée en fonction du temps.

L'incorporation de la cellulose microcristalline accentue légèrement la biodégradabilité des matériaux composites comparativement à la matrice.

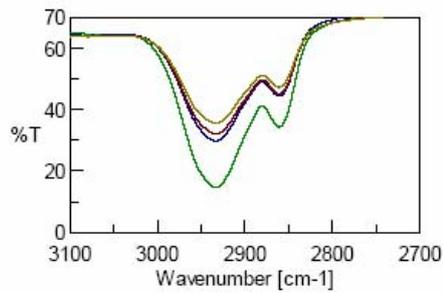
La cellulose étant très peu biodégradable sauf dans les milieux acide ou basique, la terre que nous avons utilisé c'est révèle neutre [PH= 6,5].

✓ Composite acrylate/acétate de cellulose:

- Spectre IR-TF de la biodégradation du composite acrylate/butanoate de cellulose
3%:



- Spectre IR-TF de la biodégradation du composite acrylate/butanoate de cellulose
5%:



- Cinétique de la biodégradabilité des systèmes acrylate/ butanoate de cellulose

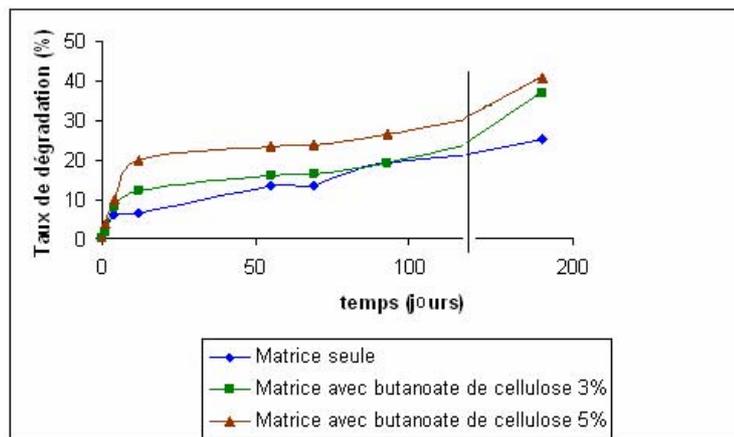
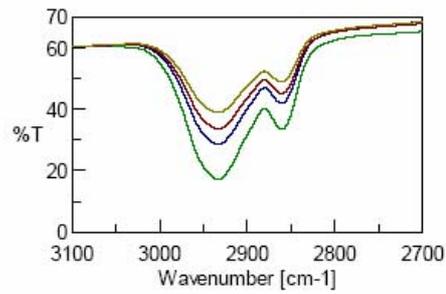


Figure IV.63 : Présentation de la biodégradation matrice / butanoate de cellulose en fonction du temps.

✓ **Composite acrylate/octanoate de cellulose:**

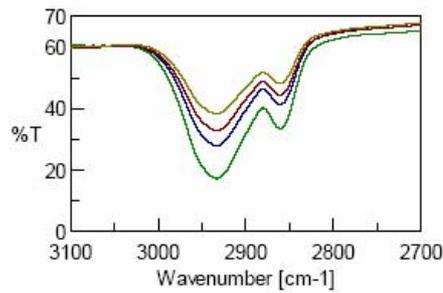
- **Spectre IR-TF de la biodégradation du composite acrylate/octanoate de cellulose**

3%:



- **Spectre IR-TF de la biodégradation du composite acrylate/octanoate de cellulose**

5%:



- **Cinétique de la biodégradabilité des systèmes acrylate/ octanoate de cellulose**

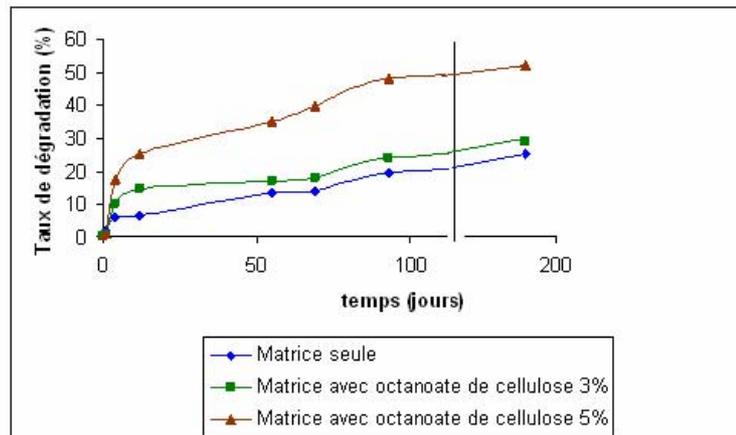
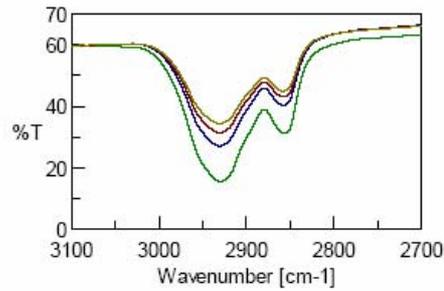


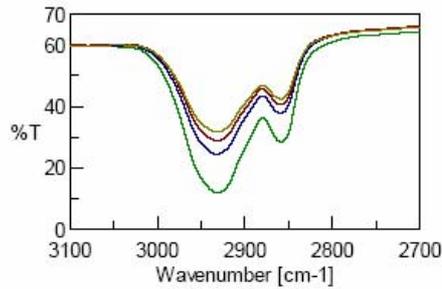
Figure IV.64 : Présentation de la biodégradation matrice / octanoate de cellulose en fonction du temps.

✓ **Composite acrylate/stéarate de cellulose:**

- **Spectre IR-TF de la biodégradation du composite acrylate/stéarate de cellulose 3%:**



- **Spectre IR-TF de la biodégradation du composite acrylate/stéarate de cellulose 5%:**



➤ **Cinétique de la biodégradabilité des systèmes acrylate/ stéarate de cellulose**

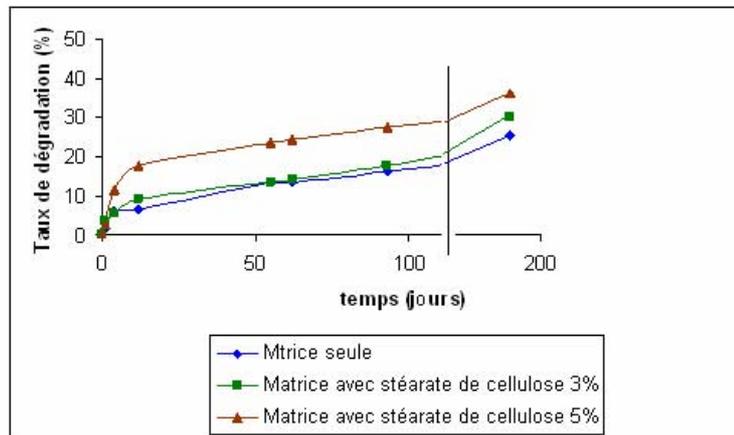


Figure IV.65 : Présentation de la biodégradation matrice / stéarate de cellulose en fonction du temps.

Conclusion

Le traitement de la surface de la cellulose induit une accélération de la biodégradabilité de nos matériaux composites, ce phénomène s'amplifie avec l'augmentation de la chaîne alkyle de chlorure d'acide ayant servi au traitement.

Nous constatons qu'au bout de 6 mois le taux de biodégradation atteint 40 à 50% du matériau initial, alors que ce taux atteint 20% pour la matrice seule et de 20% pour le composite matrice/cellulose non traitée.

Par ailleurs nous constatons également que l'augmentation de la concentration de la cellulose modifiée provoque une accélération de la biodégradation.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de valoriser la cellulose et ses dérivés en tant que renfort pouvant entraîner une sensible modification des propriétés des matériaux composites obtenus comparativement à la matrice de départ.

Les dérivés cellulosiques synthétisés présentent un degré de substitution variant entre 1,2 et 2,9 selon la nature du cellulose utilisé.

L'incorporation de la cellulose non traitée et traitée n'a pas d'influence (dans beaucoup de cas) sur la cinétique de photopolymérisation des matériaux composites.

Par ailleurs ces matériaux composites que nous avons synthétisés présentent :

- Une mallabilité plus faible que la matrice de départ.
- Une plus grande dégradation chimique.
- Une biodégradation améliorée.

Ces premiers résultats sont prometteurs et nous ouvrent un certain nombre de nouvelles pistes que nous allons approfondir dans le cadre d'un futur travail de thèse.

Résumé

Les hydrocarbures sont considérés comme source principale pour les matériaux plastiques, mais cette source est exposée à l'épuisement. Les matériaux plastiques sont connus par leurs haute résistance aux agents atmosphériques, leurs facilités d'utilisation et leurs coûts modérés. Avec toutes ces qualités, ils existent quelques inconvénients comme leurs recyclage.

Actuellement la tendance est à l'utilisation de matériaux composites biodégradables.

Dans notre travail nous avons synthétisés des matériaux polymère/cellulose par photo polymérisation. La résine de base est constituée d'un oligomère telechelique (le poly uréthane aliphatique di acrylate) dilué dans l'hexanediol diacrylate.

Les matériaux composites obtenus présentent une faible prise en eau, une bonne résistance aux solvants, une faible mouillabilité et une biodégradabilité améliorée.

Mots clés :

Matériaux composites, Cellulose, Mouillabilité, Biodégradabilité, Résine.

ملخص

تعتبر المحروقات أهم مورد للمواد البلاستيكية، إلا أن هذا المورد معرض للنفاذ، كما هو معروف أن المواد البلاستيكية تتميز بالمقاومة العالية للعوامل الطبيعية، وكذلك سهولة الاستعمال وقلّة الكلفة، مع كل هذه الميزات توجد بعض النقصات المتمثلة في إعادة الاستعمال. حاليا الاتجاه موجه نحو استعمال المواد المركبة القابلة للتفكك الحيوي. في عملنا هذا قمنا بتحضير مواد بلمر/سيليلوز عن طريق البلمرة الضوئية، الراتنج الأساسي المتكون من (بولي إيريثان خطي ثنائي أكريلات)، مخفف في هكسان ثنائي أول أكريلات. المواد المركبة المتحصل عليها، تبدي قابلية ضعيفة لامتصاص الماء، مقاومة جيدة للمذيبات، وتبلل ضعيف، وتفكك حيوي أفضل.

مفاتيح اللفظ:

مواد مركبة، سيليلوز، تبلل، تفكك حيوي، الراتنج.