

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	iii
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xvii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xviii
RÉSUMÉ	xxi
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
1.1 La cellulose	7
1.2 Structure de la cellulose.....	8
1.2.1 Structure chimique.....	8
1.2.2 Structure cristalline.....	9
1.2.3 Organisation des microfibrilles de cellulose dans la paroi végétale	10
1.3 Accessibilité et réactivité de la cellulose	11
1.4 Cellulose papetière d'une pâte kraft	12
1.5 Nanocelluloses	15
1.5.1 Introduction.....	15
1.5.2 Obtention des nanocelluloses par traitement mécanique.....	15
1.5.3 Obtention des nanocelluloses par hydrolyse acide	16
1.5.4 Obtention des nanocelluloses par oxydation alcaline.....	18
1.6 Modifications chimiques de la cellulose.....	19
1.6.1 Oxydation de la cellulose.....	21
1.6.2 Estérification de la cellulose.....	22
1.6.2.1 Estérification en phase homogène.....	24
1.6.2.2 Estérification en phase hétérogène.....	25
1.6.3 Éthérification de la cellulose	25
1.6.4 Cationisation.....	27
1.6.5 Silylation.....	27
1.6.6 Réaction de greffage	29
1.6.6.1 Approche «Grafting to».....	31
1.6.6.2 Approche «Grafting through»	31
1.6.6.3 Approche «Grafting from»	32
1.6.6.4 Conclusion.....	33
1.6.7 Techniques de greffage conventionnelles.....	34

1.6.7.1	Greffage par copolymérisation radicalaire	34
1.6.7.2	Greffage par copolymérisation ionique	39
1.6.7.3	Greffage par copolymérisation par ouverture de cycle (ROP)	42
1.6.7.4	Conclusion.....	43
1.6.8	Techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) ...	43
1.6.8.1	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP).....	47
1.6.8.2	Polymérisation radicalaire par les nitroxydes (NMP)	50
1.6.8.3	Polymérisation par transfert réversibles (RAFT) ...	52
1.6.9	Modification de polysaccharides par Click Chemistry	54
1.6.10	Conclusion	54
CHAPITRE 2 : CLICK-CHEMISTRY		57
2.1	Généralités	57
2.2	Applications de la Click-Chemistry	65
2.2.1	Applications de la Click Chemistry aux molécules dendrimères à base de polysaccharides.....	71
2.2.2	Applications de Click Chemistry pour la synthèse de gels à base de polysaccharides	74
2.2.3	Du click vers les matériaux amphiphiles	78
CHAPITRE 3 : NANOCCELLULOSES OXYDÉES		82
3.1	Introduction.....	82
3.2	Oxydation de la cellulose par le radical TEMPO	83
3.3	Mécanisme réactionnel d'oxydation	84
3.4	Libération des microfibrilles.....	86
3.5	Facteurs influençant l'utilisation des ultrasons dans un milieu réactionnel.....	87
3.5.1	La puissance.....	90
3.5.2	La pression.....	90
3.5.3	La fréquence	91
3.5.4	La température	91
3.5.5	Les gaz dissous	92
3.5.6	Le type de liquide.....	93
3.6	Oxydation de la cellulose avec le système TEMPO/NaOCI/NaBr en présence d'ultrasons.....	93
3.7	Dispersion des nanocelluloses	95

CHAPITRE 6 : ARTICLE SCIENTIFIQUE I	137
6.1 Avant-propos	137
6.2 Résumé.....	138
6.3 Abstract.....	139
6.4 Introduction.....	140
6.5 Experimental.....	142
6.5.1 Materials	142
6.5.2 Production of TEMPO-oxidized cellulose gel.....	142
6.5.3 Hydrophobisation of TOCgel	144
6.5.3.1 Stearylamine modified TOCgel (Amidation process)	144
6.5.3.2 Alkyl ketene dimer modified TOCgel (Esterification process).....	144
6.6 Characterization	145
6.6.1 Fourier transform infrared spectrometry (FTIR).....	145
6.6.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)	145
6.6.3 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	145
6.6.4 Thermogravimetric analysis (TGA).....	146
6.6.5 Ray photoelectron spectroscopy (XPS)	146
6.6.6 Contact angle measurements (CAM).....	146
6.7 Results and discussion	147
6.7.1 FTIR and XPS results	148
6.7.1.1 Grafting of Stearylamine	148
6.7.1.2 Grafting of Alkyl ketene dimer	151
6.7.2 Efficiency of TOCgel grafting via the esterification and amidation processes	154
6.7.3 TEM images.....	156
6.7.4 Thermogravimetric analysis.....	157
6.7.5 Study of the hydrophobic behavior of grafted TOCgel samples	159
6.8 Conclusion	163
6.9 Acknowledgments.....	164
6.10 References.....	164
CHAPITRE 7 : ARTICLE SCIENTIFIQUE II	169
7.1 Avant-propos	169
7.2 Résumé.....	170
7.3 Abstract.....	171
7.4 Introduction.....	172
7.5 Materials and methods	175

7.5.1	Materials	175
7.5.2	Methods	175
7.5.2.1	Preparation of Oxidized Nanocelluloses TONC ..	175
7.5.2.2	Measurement of Carboxyl Group Content	176
7.5.2.3	Production of Tempo-Oxidized Nanocelluloses (TONC)	176
7.5.2.4	Synthesis of Click Precursor Bearing Alkyne Groups (TONC-PR)	177
7.5.2.5	Conversion of Polycaprolactone into Azido-Polycaprolactone (PCL-N ₃).....	178
7.5.2.6	Grafting of Azido-Polycaprolactone onto TONC-PR by Click Chemistry.....	179
7.6	Instrumentation	180
7.6.1	Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR)	180
7.6.2	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	180
7.6.3	Transmission Electron Microscopy (TEM)	180
7.6.4	¹³ C-NMR	181
7.7	Results and Discussion	181
7.7.1	TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose.....	181
7.7.2	FTIR.....	183
7.7.3	TEM Images	185
7.7.4	XPS Results	186
7.7.5	¹³ C-NMR	188
7.8	Conclusion	190
7.9	Acknowledgements.....	190
7.10	References.....	190

CHAPITRE 8 : ARTICLE SCIENTIFIQUE III	195	
8.1	Avant-propos	195
8.2	Résumé.....	196
8.3	Abstract.....	197
8.4	Introduction.....	197
8.5	Experimental.....	200
8.5.1	Materials	200
8.5.2	Preparation of Oxidized Nanocelluloses TONC by ultrasound-TEMPO-NaBr- NaOCl-oxidation	201
8.5.3	Measurement of Carboxyl Group Content.....	201
8.5.4	Production of TEMPO-Oxidized Nanocelluloses (TONC)..	202
8.5.5	Synthesis of click precursor bearing Alkyne Groups (TONC-Undecynoate).....	202
8.5.6	Synthesis of p-toluenesulfonylpolycaprolactone (PCL-OTs)	203
8.5.7	Synthesis of azido-polycaprolactone (PCL-N ₃).....	203

8.5.8	Esterification of TONC by PCL-OTs ((TONC-g-PCL) _{Ester})	203
8.5.9	Grafting of PCL-N ₃ onto TONC-Undecynoate by click chemistry ((TONC-g-PCL) _{click})	204
8.6	Characterization	205
8.6.1	Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR)	205
8.6.2	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	205
8.6.3	Transmission Electron Microscopy (TEM)	206
8.6.4	TGA	206
8.6.5	Contact angle	206
8.7	Results and discussion	207
8.7.1	FTIR experiments	208
8.7.2	XPS results	211
8.7.3	TEM results	214
8.7.4	TGA results	215
8.7.5	Contact angle results	216
8.8	Conclusion	218
8.9	Acknowledgment	218
8.10	References	218
SYNTHÈSE ET CONCLUSION		224
BIBLIOGRAPHIE		228

LISTE DES FIGURES

		PAGE
Figure 1-1	Structure chimique de la cellulose.....	8
Figure 1-2	Extrémités de la chaîne cellulosique (à gauche : extrémité non réductrice, à droite : extrémité réductrice).....	8
Figure 1-3	Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires	9
Figure 1-4	Conditions de conversion morphologique de la cellulose	10
Figure 1-5	Paroi des cellules végétales d'une fibre de bois	11
Figure 1-6	Coupe transversale d'une fibre	14
Figure 1-7	Hydrolyse acide de la cellulose	17
Figure 1-8	Mécanisme de l'hydrolyse acide de la cellulose.....	17
Figure 1-9	Principales modifications chimiques sur la structure de la cellulose.....	20
Figure 1-10	Oxydations possibles de la cellulose	21
Figure 1-11	Schéma général d'une réaction d'estérification.	23
Figure 1-12	Obtention d'esters à longue chaîne de cellulose.	24
Figure 1-13	Chaîne cellulosique greffée avec des polymères synthétiques	30
Figure 1-14	Représentation schématique de l'approche «Grafting-to».....	31
Figure 1-15	Réactions de greffage par la technique «Grafting-through»	32
Figure 1-16	Représentation schématique de l'approche «Grafting-from»	33
Figure 1-17	Mécanisme de la polymérisation radicalaire	36
Figure 1-18	Polymérisation radicalaire sur la chaîne cellulosique.....	37
Figure 1-19	Mécanisme de terminaison par transfert de chaîne.....	38
Figure 1-20	Copolymérisation cationique entre la cellulose et l'isobutylène	40
Figure 1-21	Copolymérisation anionique entre la cellulose et l'acrylonitrile.....	41
Figure 1-22	Polymérisation par ouverture de cycle de ϵ -CL.....	42
Figure 1-23	Équilibre de terminaison réversible	44
Figure 1-24	Équilibre ATRP entre l'espèce active et l'espèce dormante	48

Figure 1-25	Greffage de polymères sur les fibres cellulosiques par ATRP	49
Figure 1-26	Équilibre entre espèce dormante et active en NMP	50
Figure 1-27	Radicaux nitroxydes couramment utilisés en NMP	50
Figure 1-28	Greffage du PS à partir d'hydroxyle propyle de cellulose.....	51
Figure 1-29	Structure générale de l'agent de contrôle de RAFT	52
Figure 1-30	Équilibre entre espèce active et dormante en polymérisation controlée par RAFT.....	53
Figure 1-31	Groupes «Z» classés par vitesse d'addition décroissante	53
Figure 1-32	Polymérisation du styrène à partir d'HPC par la technique RAFT	54
Figure 1-33	Modifications chimiques des nanocelluloses.	56
Figure 2-1	Critères définissant une réaction de «Click Chemistry».....	59
Figure 2-2	Mécanisme de la cycloaddition de Huisgen	60
Figure 2-3	Réaction classique de cycloaddition, par voie thermique.....	60
Figure 2-4	Formation d'un composé tétrazole par cycloaddition	61
Figure 2-5	Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire en présence du cuivre	61
Figure 2-6	Mécanisme de 1,3-cycloaddition catalysée par le Cu (I).....	62
Figure 2-7	Réaction de click entre l'amidon propargylé et l'azoture de benzyle.....	68
Figure 2-8	Modification de (1-3)- β -D-glucane par click chemistry.....	69
Figure 2-9	Préparation du 6-azido-6-deoxy cellulose et son couplage avec le propiolate de méthyle, le 2-éthynylaniline et le 3-éthynyl thiophène par click chemistry.....	70
Figure 2-10	Couplage de la cellulose avec la coumarine	71
Figure 2-11	Synthèse de PAMAM-triazolo-cellulose dans un liquide ionique	72
Figure 2-12	Synthèse de PAMAM-triazolo-cellulose dans l'eau.....	73
Figure 2-13	Synthèse de PAMAM-triazolo-cellulose par 3-O-propargyl cellulose.....	74
Figure 2-14	Synthèse d'un gel de cellulose et de polyacrylamide par click chemistry	75
Figure 2-15	Synthèse d'un gel à base de chitosane par click-chemistry	76
Figure 2-16	Synthèse de gel de cellulose nanocristalline par la click	77
Figure 2-17	Synthèse d'un gel à base de guar par la click	78

Figure 2-18	Synthèse d'un matériau amphiphile à base de cellulose et de polycaprolactone.....	79
Figure 2-19	Synthèse du copolymère CS-g-PCL-g-(P(MEO ₂ MA-co-OEGMA)) par combinaison de la ROP, de l'ATRP et de la Click-Chemistry.....	80
Figure 3-1	Structure du TEMPO et du 4-acétamido-TEMPO	84
Figure 3-2	Mécanisme d'oxydation de la cellulose par le 4-acétamido-TEMPO.....	85
Figure 3-3	Effet de l'oxydation sur l'individualisation des fibres	87
Figure 3-4	Cycle de croissance de la bulle de cavitation	88
Figure 3-5	Illustration des zones de compression et raréfaction	88
Figure 3-6	Sonolyse de l'eau.....	89
Figure 3-7	Illustration des zones de la bulle de cavitation	90
Figure 3-8	Recombinaison des radicaux lors de la sonolyse de l'eau sous saturation d'oxygène.....	93
Figure 3-9	Production de nanocelluloses dans un réacteur ultrasonique en mode «batch».....	95
Figure 3-10	Sonoréacteur pilote en continu (45 litres).....	96
Figure 4-1	Schéma du sonoréacteur pilote	101
Figure 4-2	Procédé de séparation des fibres oxydées par l'appareil IKA	103
Figure 4-3	Mécanisme de réaction d'amidation des nanocelluloses par les amines.....	104
Figure 4-4	Réaction d'amidation de nanocelluloses par SA	106
Figure 4-5	Réaction de l'AKD avec les hydroxyles de la nanocellulose	106
Figure 4-6	Synthèse proposée pour le greffage de PCL par voie d'estérification.....	108
Figure 4-7	Amidation de nanocelluloses par le propargylamine.....	109
Figure 4-8	Estérification de nanocelluloses par le 10-undécyn-1-ol.....	110
Figure 4-9	Azidation de polycaprolactone	111
Figure 4-10	Réaction de click entre les nanocelluloses propargylées et l'azido-polycaprolactone.....	112
Figure 4-11	Réaction de click entre les nanocelluloses estérifiées et l'azido-polycaprolactone.....	113

Figure 4-12	Méthode du dosage conductimétrique.....	114
Figure 5-1	Effet des paramètres réactionnels sur la réaction d'oxydation	122
Figure 5-2	Taux de carboxylates en fonction de la concentration de TEMPO ..	128
Figure 5-3	Taux de carboxylates avec du TEMPO recyclé.....	129
Figure 5-4	Taux de carboxylates en fonction du temps d'entreposage du TEMPO récupéré (essais sans ultrasons).....	129
Figure 5-5	Taux de carboxylates en fonction de la réduction du TEMPO et du NaBr	130
Figure 5-6	Spectre IR de la pâte kraft, de la nanocellulose oxydée et de la nanocellulose oxydée protonée par HCl.....	132
Figure 5-7	Micrographie MET de nanocelluloses obtenues par traitement mécanique de la pâte oxydée.	133
Figure 5-8	Spectres RMN ¹³ C de la pâte kraft (référence), de la pâte oxydée sans ultrasons et avec les ultrasons.....	134
Figure 6-1	Schematic illustration of amorphous and crystalline domains in TEMPO-oxidized cellulose nanocelluloses.....	147
Figure 6-2	FTIR spectra of TOCgel and SA-modified TOCgel.....	148
Figure 6-3	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of TOCgel and SA-modified TOCgel	150
Figure 6-4	Deconvolution of C1s for TOCgel and SA-modified TOCgel and N1s for SA-modified TOCgel	151
Figure 6-5	Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of TOCgel and AKD modified TOCgel.	152
Figure 6-6	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of (A): TOCgel and AKD modified TOCgel (B): deconvolution of their respective C1s peaks.....	154
Figure 6-7	Transmission electron micrographs of: TOCgel, (left) SA-g-TOCgel (middle) and AKD-g-TOCgel (right)	157
Figure 6-8	TGA curves of unmodified TOCgel, SA-modified TOCgel and AKD-modified TOCgel.....	157
Figure 6-9	Profiles of advancing water CAs on SA-modified TOCgel and AKD-modified TOCgel.....	159
Figure 6-10	(a): Time dependence of advancing contact angles on film samples and (b): SEM image of AKD-modified TOCgel	160

Figure 6-11	Unmodified TOCgel, (left), SA-modified TOCgel, (middle) and AKD-modified TOCgel, (right) nanohybrid in hexane suspension..	162
Figure 6-12	Effect of the surface roughness on the contact angle.....	163
Figure 7-1	The coupling mechanism between Tempo-oxidized nanocellulose (TONC) and propargylamine.....	177
Figure 7-2	Strategy of oxidized nanocelluloses modification adopted in this work.	179
Figure 7-3	Electric conductivity titration of the oxidized cellulose.....	182
Figure 7-4	FTIR spectra of oxidized nanocelluloses (TONC) alone (a), TONC-propargylamine (PR) (b) and TONC-g-polycaprolactone (PCL) (c).....	183
Figure 7-5	FTIR spectra of PCL (a) and azido-polycaprolactone (PCL-N ₃) (b).	184
Figure 7-6	Transmission electron micrographs of: (A) ONC, (B) ONC-PR and (C) ONC-g-PCL.....	185
Figure 7-7	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of TONC (a), TONC-PR (c), TONC-g-PCL (e) and deconvolution of their respective C1s peaks (b), (d) and (f).....	187
Figure 7-8	¹³ C-nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of PCL and PCL-N ₃	189
Figure 7-9	¹³ C-NMR spectra of TONC and TONC-g-PCL.	189
Figure 8-1	Strategy of TONC modification adopted in this study	200
Figure 8-2	Strategy adopted for the grafting of polycaprolactone-diol onto TONC by direct esterification	204
Figure 8-3	Strategy adopted for the grafting of polycaprolactone-diol onto TONC by click-chemistry.....	205
Figure 8-4	Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of Kraft pulp (a), Tempo-oxidized nanocelluloses (TONC) alone (b) and TONC-Undecynoate (c).....	208
Figure 8-5	FTIR spectra of PCL (a) and azido-polycaprolactone (PCL-N ₃) (b).	210
Figure 8-6	FTIR spectra of TONC-g-PCL via esterification (a) and TONC-g-PCL via click-chemistry (b).....	210
Figure 8-7	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of TONC and deconvolution of its C1s peak	212

Figure 8-8	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of TONC-g-PCL via esterification method and deconvolution of its C1s peak... 212
Figure 8-9	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of TONC-g-PCL via Click-Chemistry method and deconvolution of its C1s peak..... 213
Figure 8-10	Transmission electron micrographs of: (A) TONC, (B) (TONC-g-PCL) _{ester} and (C) (ONC-g-PCL) _{click} 214
Figure 8-11	TGA (A) and differential thermogravimetry (B) curves of PCL (red curve), TONC (black curve), TONC-g-PCL via esterification reaction (orange curve) and TONC-g-PCL via click reaction (blue curve). 216
Figure 8-12	Profiles of advancing water contact angles on TONC-g-PCL via esterification and TONC-g-PCL via click-chemistry 25 seconds after drop deposition. 217
Figure 8-13	Time dependence of advancing contact angles on film samples 217

LISTE DES TABLEAUX

	PAGE
Tableau 1-1	Types et caractéristiques de nanocelluloses selon l'origine 19
Tableau 1-2	Estérification de nanocelluloses 26
Tableau 1-3	Sylilation de nanocelluloses 28
Tableau 1-4	Greffage de polymères sur des types de nanocellulose 34
Tableau 1-5	Comparaison entre les polymérisations radicalaires..... 44
Tableau 2-1	Principaux systèmes catalyseurs-solvant de la Click-Chemistry 64
Tableau 2-2	Principales modifications de la Click-Chemistry 65
Tableau 3-1	Conductivité thermique de certain gaz 92
Tableau 4-1	Caractéristiques des produits chimiques utilisés 99
Tableau 4-2	Caractéristiques des solvants utilisés..... 100
Tableau 5-1	Oxydation de la cellulose avec et sans ultrasons en fonction de la concentration en NaOCl. 124
Tableau 5-2	Taux de carboxylates et rendement en fonction du NaBr..... 126
Table 7-1	C1s narrow scan XPS spectra for TONC, TONC-PR and TONC-g-PCL..... 187
Table 7-2	Experimental atomic composition and O/C ratio obtained by XPS analysis for TONC, TONC-PR and TONC-g-PCL. 188
Table 8-1	C1s narrow scan XPS spectra for TONC, (TONC-g-PCL) ester and (TONC-g-PCL) click. 213
Table 8-2	Experimental atomic composition and O/C ratio obtained by XPS analysis for TONC, (TONC-g-PCL)ester and (TONC-g-PCL)click..... 213

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AIBN	Azobisisobutyronitrile
AKD	Dimère d'alkylcétène (alkylketène dimère)
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert de chaîne
BRIC	Brésil-Russie- Inde- Chine
BF ₃ -Et ₂ O	Trifluorure de bore-diéthyl éther
CH ₂ Cl ₂	Chlorure de méthylène
CuAAC	Cyclo-addition alcyne-azoture catalysée par le cuivre
CuSO ₄	Sulfate de cuivre
DEPN	2,2 diméthylpropyl nitroxyde
DMF	Diméthyle formamide
DIPEA	N, N-diisopropyléthylamine
DMAC	Diméthylacétamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DTA	Analyse thermique différentielle
EDAC	1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimine
EtOH	Éthanol
Et ₃ N	Triéthylamine
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GMA	Méthacrylate de glycidyle
HCl	Acide chlorhydrique
HPC	Hydroxylpropylcellulose
LiCl/DMAc	Chlorure de lithium/ N,N- diméthyle acétamide
LiCl/DMI	Chlorure de lithium/ 1,3- diméthyl-2 imidazolidinone
MEI	Méthyl imidazole
MeOH	Méthanol
MET	Microscopie électronique à transmission
MgSO ₄	Sulfate de magnésium

MFC	Microfibrille de cellulose
MMA	Méthacrylate de méthyle
Mt	Métal
NaOH	Hydroxyde de sodium
NaOCl	Hypochlorite de sodium
NaBr	Bromure de sodium
NaHCO ₃	Carbonate de sodium
NaN ₃	Azoture de sodium
NHS	N-hydroxysuccinamide
NMP	Polymérisation radicalaire contrôlée par des nitroxydes
NMMO	Oxyde N-méthyle morpholine
NFM	Nanocellulose de cellulose modifiée
NFNM	Nanocellulose de cellulose non modifiée
ONC	Nanocelluloses oxydées
ODA	Octadécylamine
PCL	Polycaprolactone
PCL-OTs	Polycaprolactone tosylé
PCL-N ₃	Polycaprolactone azidé
PE	Polyéthylène
PGMA	Polyméthacrylate de glycidyle
PLA	Acide poly lactique
PP	Polypropylène
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
PVOH	Alcool polyvinylique
RAFT	Polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
ROP	Polymérisation par ouverture de cycle
SA	Stéarylamine

TEMPO	2,2,6,6- tétraméthylpiperidine-1-oxyl
TGA	Analyse thermogravimétrique
THF	Tétrahydrofurane
TOCgel	Gel de cellulose oxydée avec le TEMPO
TONC	Nanocelluloses oxydée avec le TEMPO
TsCl	Chlorure de tosyle
US	Ultrasons
X	Halogène
XPS	Spectroscopie photoélectronique à rayon-X

RÉSUMÉ

Le développement de matériaux cellulosiques haute performance est fonction d'une part de la qualité de l'interface fibre-matrice et d'autre part des caractéristiques physiques et chimiques de celle-ci. Notre programme de recherche s'inscrit dans ce cadre et a pour objectif d'optimiser la production de nanocelluloses dans un premier temps puis de modifier sa chimie de surface à l'aide d'agents hydrophobes afin de pouvoir améliorer la compatibilité chimique (adhésion) à l'interface nanocellulose hydrophile/matrice hydrophobe.

La première partie de notre étude concerne la production de nanocelluloses par une oxydation alcaline sélective des groupements hydroxyles de la fibre en présence des ultrasons. La présence d'ultrasons a pour effet, de permettre un meilleur accès aux sites réactionnels, d'accroître la cinétique de réaction, de réduire la consommation de réactifs et la consommation énergétique. L'oxydation s'effectue avec le système TEMPO/NaOCl/NaBr afin de produire des groupements carboxyliques qui serviront à greffer sur la fibre oxydée d'autres types de matériaux.

L'avantage de ces nanocelluloses contrairement à la nanocellulose cristalline est la conservation des régions amorphes, la forte présence sur sa structure de groupements carboxyliques (réactivité) et sa grande surface spécifique. Pour produire les processus chimiques et physiques, grâce à l'énergie apportée par les ultrasons, nous avons utilisé un sonoréacteur en mode continu de 45 litres (échelle pilote).

L'objectif principal de cette première partie est l'optimisation des conditions du milieu (concentration des réactifs, température, temps de la réaction) et des conditions

intinsèques à l'onde ultrasonore (puissance et fréquence) de l'oxydation TEMPO pour la production des nanocelluloses. Une étude comparative entre l'oxydation avec les ultrasons et l'oxydation sans ultrasons a montré que la présence des ultrasons diminue le temps de la réaction ainsi que la concentration des réactifs.

Les résultats obtenus montrent que le temps nécessaire pour la réaction d'oxydation sans ultrasons d'une pâte ayant une consistance de 1% est de 180 minutes, alors que le temps en présence d'ultrasons diminue de moitié. Concernant les réactifs, la concentration d'hypochlorite utilisée avec les ultrasons correspond au tiers de celle utilisée pour l'oxydation sans ultrasons. De plus, le sonoréacteur pilote à une fréquence de 170 kHz fonctionne avec une puissance de 125 W comparativement pour la même fréquence à une puissance de 1000 W pour un réacteur fermé de type bac à ultrasons ce qui se traduit par une économie d'énergie de 87.5 %.

La seconde partie de notre étude constitue le cœur de la thèse, elle consiste à greffer sur les nanocelluloses trois types de greffons : i) le stéarylamine (SA), ii) le dimère d'alkylcétène (AKD) et iii) le polycaprolactone diol (PCL).

Le caractère hydrophobe que présentent le SA, l'AKD et le PCL est la principale raison pour le choix de ces trois matériaux. Le fait que les nanocelluloses présentent un fort caractère hydrophile (OH et COOH), leur incorporation dans des milieux organiques (matrices et solvants) demeure le problème majeur qui empêche l'application de ces nanocelluloses dans divers domaines industriels.

Les aspects environnementaux et mécaniques de tels matériaux comme la biodégradabilité, la résistance mécanique et la légèreté sont pris en compte. Cependant, l'alliance de ces propriétés est gouvernée par le choix de la méthode de greffage. Parmi les différentes techniques de greffage généralement utilisées, nous pouvons citer la

«graft polymérisation» et la copolymérisation. La première méthode consiste à coupler la matrice à la surface des nanocelluloses en polymérisant directement le monomère à partir de la fibre. La seconde consiste à introduire une fonction réactive sur la fibre, afin de la fixer sur plusieurs sites réactifs propres à la matrice. Dans cette première partie de couplage, nous exposons les résultats obtenus pour deux voies d'hydrophobisation : une réaction de couplage avec le SA (amidation) et une réaction de couplage avec l'AKD (estérification). Une étude comparative a été effectuée en regard du caractère hydrophobe des produits obtenus à l'issue de ces modifications chimiques.

Dans la seconde partie, l'élément qui joue le rôle de la partie hydrophobe est un polymère de masse moléculaire plus élevée que les deux premières molécules. Nous avons choisi pour matrice biodégradable : le polycaprolactone-diol. Dans cette partie, nous comparons deux stratégies de greffage (estérification et click-chemistry). La première consiste à greffer directement les nanocelluloses oxydées par réaction d'estérification entre les hydroxyles du PCL et les carboxyles des fibres. La seconde consiste à fonctionnaliser d'une part les nanocelluloses par un bras espaceur portant une liaison alcyne, et d'autre part azider le PCL afin de greffer ce dernier dans les nanocelluloses par la cycloaddition 1,3 dipolaire connue sous le nom «Click Chemistry». Dans le cas de la réaction d'estérification, le faible taux de greffage des nanocelluloses (5 % de gain de poids) ne permet pas d'une manière significative la diminution du caractère hydrophile des fibres.

L'utilisation de la «click-chemistry» s'est révélée plus efficace en permettant un gain de poids de 20 %. Ce résultat peut être attribué à l'efficacité de cette réaction mais aussi à la présence du bras espaceur qui réduit sensiblement l'encombrement stérique.

Mots-clés :

Nanocellulose, nanocelluloses, cellulose, oxydation, ultrasons, hydroxyles, carboxyles, polymérisation radicalaire, amidation, estérification, click chemistry, cycloaddition, polymères hydrophobes, polycaprolactone, stéarylamine, dimère d'alkylcétène, matériaux composites

INTRODUCTION

L'industrie papetière canadienne a su au cours des années s'adapter aux fluctuations de leur marché traditionnel du papier et du carton, elle a développé de nouveaux grades plus spécialisés afin de convertir une partie de leur production de papier journal. Cette approche n'est plus la voie facile dans le contexte actuel puisque même les produits spécialisés tels que les papiers supercalandrés et couchés subissent une diminution importante de leur demande et de leur prix. Ce déclin est dû à la vétusté et le manque de compétitivité de certaines unités de production qui mettent en danger l'économie de certaines régions, mais également la compétition croissante de régions à fort taux de croissance et à bas salaires (pays BRIC) ainsi que la crise financière mondiale qui s'ajoute aux difficultés que traverse cette industrie. Cette crise a pour conséquence, la fermeture d'usines papetières, et donc entraîne un grand nombre de licenciements.

Dans la conjoncture actuelle, les papetières canadiennes se doivent de développer rapidement des produits hors de leurs marchés traditionnels. Dans son rapport 2006, le «Conseil Canadien de l'innovation Forestières» a identifié 82 technologies ayant le potentiel de transformer l'industrie forestières, notamment par la valorisation de la biomasse, pour atteindre la rentabilité, ces technologies doivent avoir le potentiel d'augmenter de 10% chacun les revenus de l'industrie. Selon les experts de l'industrie, la relance repose sur l'essor de la bioraffinerie forestière ou bien le développement de matériaux polymériques (biocomposites) comparables à ceux issus de produits pétroliers.

Cette thèse réalisée au Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques de l'Université du Québec à Trois-Rivières, financée par la Chaire de la recherche du

Canada en fabrication de papiers à valeur ajoutée, s'inscrit en amont de cette valorisation.

Depuis les années 1940, la communauté des matériaux a pris conscience de l'intérêt que pouvaient présenter les composites. Au cours des dernières décennies, ces matériaux ont progressé au sein du milieu industriel et remplacé le matériau unique dans un grand nombre d'applications. L'alliance des propriétés des différents composants semble aujourd'hui indispensable pour répondre aux exigences des différents cahiers des charges multicritères. Une évolution plus récente dans le domaine des matériaux composites consiste en l'utilisation de nanoparticules ayant une dimension de l'ordre du nanomètre, pour le renfort des matériaux polymères. Les propriétés extraordinaires que présentent ces «nanocomposites» ont suscité de nombreuses recherches ces dernières années. Parallèlement aux recherches portant sur les nanocomposites, trouver une solution de remplacement aux matériaux plastiques d'origine pétrochimique est également un axe de recherche très exploité ces dernières années car il présente un enjeu économique important et une perspective écologique cruciale. En effet, les ressources fossiles sont utilisées pour l'élaboration de 5 à 6 millions de tonnes de plastiques par an et risquent, dans moins d'un siècle, d'être épuisées. Cette raréfaction sera à l'origine d'une forte augmentation de leur coût, sans compter l'impact écologique de leur utilisation.

Une voie possible de substitution des polymères de synthèse, est l'utilisation de polysaccharides naturels. Ces composés sont présents dans les algues, les champignons, mais en grandes quantités chez les végétaux, notamment dans le bois, et représentent de ce fait une matière première abondante et renouvelable. Ils permettraient, de par leur origine, d'obtenir des matières plastiques biodégradables, éliminant le problème de leur recyclage.

La cellulose est la représentante principale de cette classe de matériau. Son utilisation est déjà extrêmement répandue dans le monde en tant que matière première

pour la fabrication de matériaux de construction, de textiles, de papiers et cartons et d'autres produits plus ciblés tels que les éponges, des tubes de dialyse, la cellophane etc.

De par l'importance de ses régions amorphe et cristalline, la cellulose est plus ou moins sensible aux milieux réactionnels, ce qui fait que souvent, les produits cellulosiques perdront leurs propriétés mécaniques et dimensionnelles en présence des réactifs chimiques. De plus, la difficulté de la mettre en forme et le fait qu'elle présente un fort caractère hydrophile, sa tendance à s'agréger dans des milieux organiques est un frein technologique à son utilisation dans de nombreux domaines d'application comme l'emballage ou les matériaux composites de manière générale.

Une des clefs de son utilisation est la modification de ses propriétés physicochimiques (en particulier de surface). Depuis plus d'un siècle, d'intenses efforts de recherche ont été consacrés à l'étude des modifications chimiques des matériaux cellulosiques. Cependant, la majorité des systèmes envisagés nécessite l'emploi de réactifs plus ou moins toxiques ou coûteux. Le contrôle des conditions réactionnelles est également rendu difficile par l'accessibilité limitée liée à la morphologie particulière des substrats cellulosiques.

Depuis trois ans, l'équipe du Pr Daneault (Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques), dont les thématiques historiques sont liées à la compréhension de la morphologie et des structures des polysaccharides, s'intéressent à la mise en œuvre de matériaux composites renforcés avec les nanocelluloses.

Le premier objectif de ce travail est l'optimisation de l'oxydation de la cellulose par le radical 4-acétamido-TEMPO couplée à des ultrasons. Dans cette partie, nous avons étudié l'effet des différents paramètres réactionnels sur l'efficacité de la réaction d'oxydation par le système TEMPO/NaBr/NaOCl, ces paramètres sont : les quantités de NaBr, de NaOCl, de TEMPO, le temps de la réaction, l'intensité et la fréquence ultrasonique. Cette étude, nous a permis de comparer les taux de carboxylates, de

déterminer le rendement de la réaction et de déterminer la quantité de nanocellulose que l'on peut produire en fonction des paramètres opérationnels. L'optimisation de l'oxydation avec le 4-acétamido-TEMPO de la pâte kraft nous a permis de déterminer le meilleur rendement pour un minimum de réactifs dans le but de produire une nanocellulose à l'échelle industrielle.

Le deuxième objectif de ce travail est la conversion des groupements carboxyliques sur les nanocelluloses oxydées avec le TEMPO (TONC) en groupements hydrophobiques pour promouvoir la dispersion de nanocelluloses dans des milieux organiques. Dans cette partie, la surface des nanocelluloses oxydées a été modifiée avec deux chaînes alkyles tel que le stéarylamine (SA) et l'alkylcétène dimère (AKD). Ces substrats ont été greffés directement sur les nanocelluloses par des réactions d'amidation et d'estérification. Le fait que ces composés contiennent des chaînes alkyles, ils possèdent donc un comportement hydrophobe suffisant pour diminuer le comportement hydrophile des nanocelluloses.

Le troisième objectif est sensiblement le même que le deuxième, sauf que dans cette partie, l'élément qui joue le rôle de la partie hydrophobe est un polymère. Nous avons choisi la matrice biodégradable : la polycaprolactone-diol (PCL). Dans cette partie, le greffage du PCL a été réalisé par deux méthodes différentes. La première consiste à greffer directement les nanocelluloses oxydées par réaction d'estérification entre les hydroxyles du PCL et les carboxyles des fibres. La deuxième méthode consiste à fonctionnaliser d'une part les nanocelluloses par un bras espaceur portant une liaison alcyne, et d'autre part azider le PCL afin de greffer ce dernier dans les nanocelluloses par la cycloaddition 1,3 dipolaire connue sous le nom «Click Chemistry».

Les objectifs spécifiques ci-après ont été fixés pour atteindre l'objectif principal :

- 1) Étudier l'effet du couplage des substrats (SA et AKD) sur la polarité de surface de TONC.

- 2) Évaluer l'efficacité des méthodes de greffage sur le couplage de PCL avec les TONC.

En vue de ces objectifs, nous avons choisi de structurer le manuscrit en huit chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique qui présente une brève description du matériel cellulosique, sa structure, sa réactivité ainsi que sa modification chimique. Les différents types de nanocelluloses sont ensuite décrits ainsi qu'un bref aperçu des différentes méthodes de greffage déjà citées dans la littérature.

Le deuxième chapitre concerne l'étude de la réaction de greffage par la Click-Chemistry en détaillant plus particulièrement l'application de cette méthode pour les polysaccharides.

Le troisième chapitre porte sur la réaction d'oxydation de la pâte kraft par le système TEMPO-NaBr-NaOCl. Dans cette partie, l'impact des ultrasons sur la consommation des réactifs chimiques ainsi que la consommation d'énergie est analysé.

Le quatrième chapitre traite des matériaux utilisés, des techniques de caractérisation et des protocoles expérimentaux.

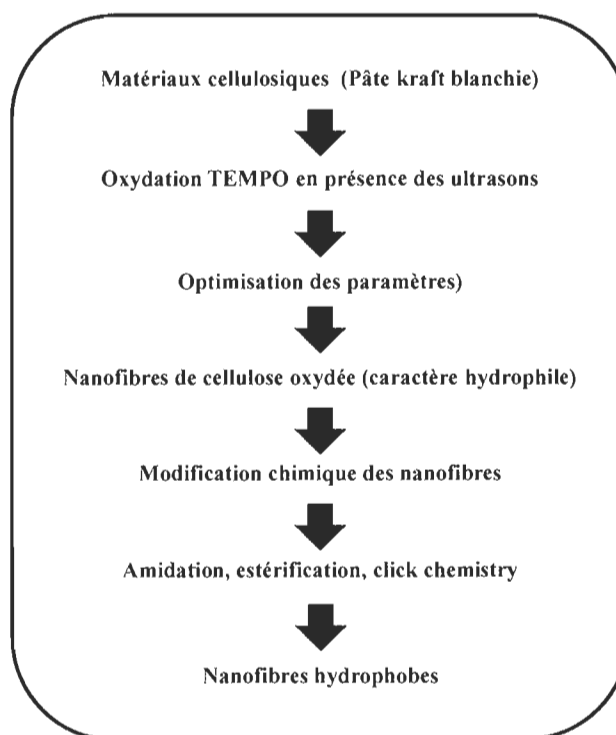
Le cinquième chapitre est consacré à l'obtention des conditions optimales de nanocelluloses oxydées.

Le sixième chapitre présente les résultats du greffage direct du stéarylamine (SA) et de l'alkylketene dimère (AKD) sur les nanocelluloses oxydées. (Article 1)

Le septième chapitre porte sur l'utilisation de la Click-Chemistry pour le greffage de polycaprolactone (PCL) sur les nanocelluloses oxydées. (Article 2)

Le dernier chapitre concerne l'étude de l'effet de la méthode de greffage du PCL (Estérification vs Click-Chemistry) sur la polarité de surface des nanocelluloses oxydées (TONC) (Article 3).

Dans le but de réaliser nos objectifs, nous avons utilisé l'approche schématisée suivante :



CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans la première partie de ce chapitre, nous rappelons l'état des connaissances actuelles sur la cellulose, sa structure chimique et ses différents niveaux structuraux d'organisation. La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux différents types de nanocelluloses. Dans la dernière partie, nous abordons l'état des connaissances sur les principales modifications chimiques de la cellulose.

1.1 La cellulose

Bien que la cellulose ait été utilisée pendant des siècles dans des applications très diversifiées, sa composition chimique, sa structure et sa morphologie sont restées très longtemps ignorées. La découverte de la cellulose en tant que substance chimique revient à Payen (1838) qui suggère que les cellules des plantes sont presque toutes composées d'une même substance fibreuse qui subsiste à des traitements à l'acide ou à l'ammoniaque. Le terme « cellulose » a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de Payen. Ce polysaccharide est le constituant majeur des organismes photosynthétiques et assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux dont il constitue entre 30 et 99 % du poids sec. On le rencontre également dans un grand nombre d'autres organismes vivants comme certaines algues (*Valonia*), quelques champignons (*Allomyces*, oomycètes (*Saprolegnia*)), des bactéries, certains protozoaires (*Dyctostelium discoideum*). Des procaryotes comme l'acétobacter ou le rhizobium, la synthétise également. Enfin, la cellulose est présente dans le monde animal, notamment dans la tunique d'animaux marins comme les tuniciers ou les salpes [1].

1.2 Structure de la cellulose

1.2.1 Structure chimique

La cellulose est un homopolysaccharide linéaire composé d'un enchaînement d'unités D-glucopyranose ayant des OH libres sur les positions 2, 3 et 6 et liées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1--- 4) [2]. L'unité de répétition est le cellobiose, constituée de deux motifs de glucose disposés à 180° l'un par rapport à l'autre, conférant à la molécule son caractère linéaire (Figure 1-1)

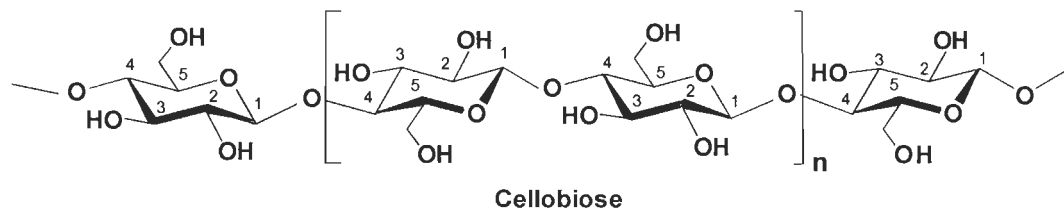


Figure 1-1 Structure chimique de la cellulose

La régularité de l'assemblage des molécules de cellobiose confère à la cellulose native une certaine polarité chimique. En effet, la molécule de cellulose est pourvue d'une polarité relative puisque ses deux extrémités ont une fonctionnalité chimique différente : une extrémité non réductrice en position C4 et une extrémité réductrice en position C1 due à une fonction hémiacétale de l'alcool secondaire terminal (Figure 1-2).

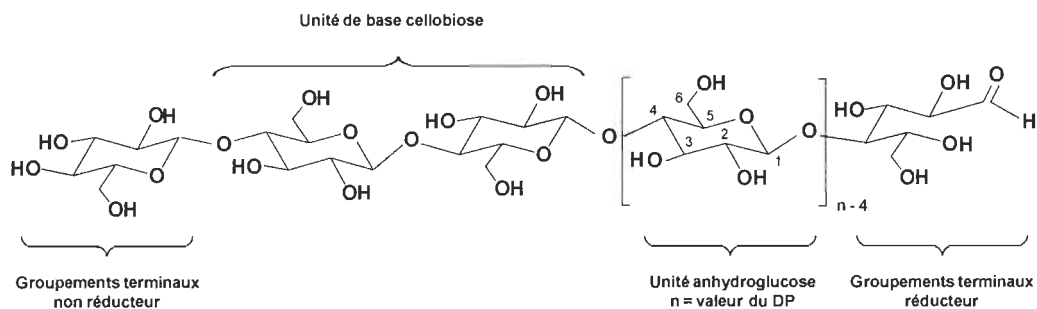


Figure 1-2 Extrémités de la chaîne cellulosique (à gauche : extrémité non réductrice, à droite : extrémité réductrice)

La polarité de la chaîne de cellulose permet un arrangement parallèle ou antiparallèle des chaînes à l'intérieur du cristal de cellulose. Dans le cristal, deux arrangements sont donc envisageables : soit les extrémités réductrices sont toutes placées du même côté (organisation en chaînes parallèle), soit elles sont alternées (organisation en chaînes antiparallèles).

Les nombreux hydroxyles sur la chaîne permettent la formation de plusieurs liaisons hydrogène intra et intermoléculaires (Figure 1-3) [3]. Les liaisons hydrogène intramoléculaires se font entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C3 d'un cycle et l'oxygène du cycle adjacent (O5). Il peut également y avoir une interaction entre l'hydrogène porté par le groupement OH primaire du carbone C6 et l'oxygène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire HO-6 et l'oxygène en position O-3 d'un cycle d'unité voisine.

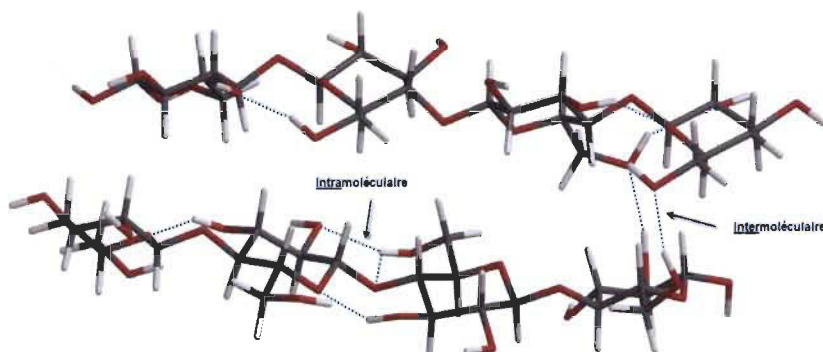


Figure 1-3 Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires

1.2.2 Structure cristalline

La cellulose possède un polymorphisme important, l'existence de sept morphologies a été démontrée par des études de RMN, FTIR et diffraction des rayons X : I (I_{α} , I_{β}), II, III

(III_I, III_{II}), IV (IV_I, IV_{II}) [4]. Les formes les plus courantes sont les morphologies I et II. La cellulose I est la cellulose native.

La cellulose II est obtenue par mercerisation de la cellulose I. Ce traitement consiste à plonger la cellulose I dans une solution de soude à 18%. Les celluloses III et IV quant à elles, sont obtenues respectivement par un traitement à l'ammoniaque et par chauffage dans le glycérol (Figure 1-4)

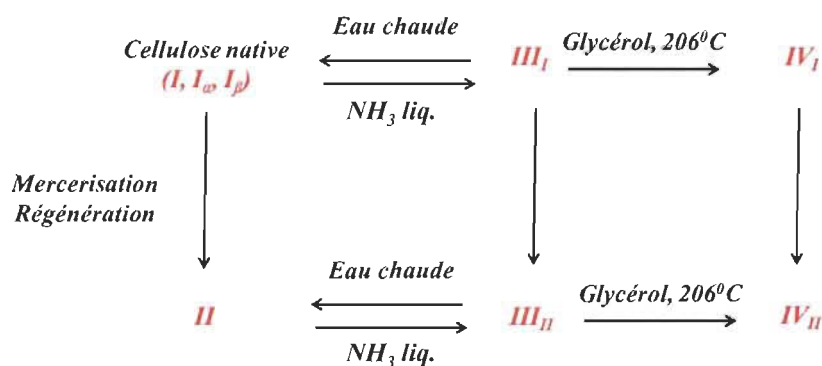


Figure 1-4 Conditions de conversion morphologique de la cellulose

1.2.3 Organisation des microfibrilles de cellulose dans la paroi végétale

Dans les parois primaires, les microfibrilles ne semblent pas avoir d'orientations particulières et sont enrobées dans une matrice de polysaccharides pectiques et hémicellulosiques. La paroi secondaire contient une grande proportion de microfibrilles de cellulose qui sont disposées en hélice de façon régulière par rapport à l'axe de la cellule, et disposées en strates successives et concentriques (S1, S2, S3). Cette paroi est d'une grande rigidité.

L'orientation des microfibrilles (angle des hélices) donne lieu à des propriétés mécaniques différentes [5]. La figure 1-5 [6] représente les différentes couches de la paroi

cellulaire du bois. La couche S2 est celle qui contient la plus grande quantité de cellulose.

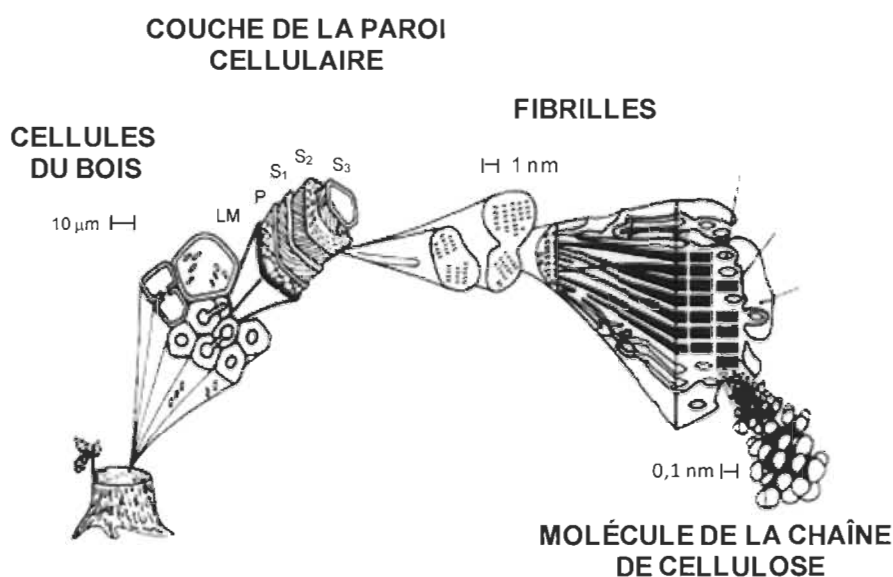


Figure 1-5 Paroi des cellules végétales d'une fibre de bois

1.3 Accessibilité et réactivité de la cellulose

Le comportement chimique de la cellulose se distingue de celui d'un polyalcool ordinaire. Cette distinction repose sur deux faits. Le premier est que la cellulose est un solide dont on connaît que peu de solvants, ce qui limite les possibilités de modifications en phase homogène. Le second est relié à sa morphologie qui peut limiter l'accessibilité suivant qu'il s'agit de régions cristallines ou amorphes. C'est de loin le facteur le plus important, car la structure physique de la cellulose affecte grandement sa réactivité. Les fonctions hydroxyles situées dans les zones les moins ordonnées (amorphes) sont facilement accessibles et réagissent alors rapidement, les trois groupements hydroxyles présentant cependant des réactivités différentes. Par contre, celles des régions plus ordonnées (cristalline) sont plus difficilement accessibles et réagissent peu ou pas du tout.

Rowland [7] a ainsi montré que les hydroxyles OH(2) présentaient une disponibilité quasi-totale, alors que les hydroxyles OH(3) sont très peu réactifs et leur accessibilité est nulle dans le cas d'une cellulose très cristalline du fait de leur implication dans des liaisons hydrogène. Les groupements OH(6) ont quand à eux, une réactivité intermédiaire. Par ailleurs, les procédés et méthodes de modifications des polymères nécessitent le plus souvent leur fusion ou leur dissolution. Dans le cas de la cellulose, le phénomène de fusion n'est pas observable car elle se décompose avant de fondre. Pour la modifier, il est donc souvent nécessaire de la dissoudre de manière à rompre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires si l'on souhaite augmenter la réactivité de la cellulose et permettre ainsi une modification homogène. Le système de solvant le plus utilisé pour la dissolution de la cellulose à l'échelle du laboratoire est le chlorure de lithium/N,N-diméthyle acétamide (LiCl/DMAc) car il présente l'avantage de ne pas dégrader la cellulose et d'être compatible avec de nombreuses réactions chimiques [8].

D'autres solvants peuvent aussi être utilisés sans altération de la cellulose, comme les mélanges LiCl/DMI (1,3-diméthyle-2-imidazolidinone) [9] ou fluorure de tétrabutyle ammonium trihydrate/DMSO [10]. D'un point de vue industriel, ces systèmes de solvants sont impensables car ils posent des problèmes de toxicité et de recyclage. Les méthodes les plus rencontrées pour la dissolution de la cellulose sont alors : certains oxydes d'amine comme l'oxyde de N-méthyl morpholine (NMMO), le procédé viscose qui implique une étape de xanthation, le procédé rayonne au cuivre, la soude pour une concentration massique d'environ 9% et des températures comprises entre 4 et 20°C.

1.4 Cellulose papetière d'une pâte kraft

Chimiquement, le bois est constitué de :

- **cellulose** à 50% dont l'élément de base est le glucose. Plusieurs centaines ou milliers de molécules de glucose bout à bout forment la chaîne. Plusieurs chaînes

disposées côte à côte et parallèlement donnent le filament, élément papetier essentiel de caractère fibreux;

- ***hémicelluloses*** de 20 à 30% suivant les espèces de bois sont des assemblages linéaires et ramifié de molécules de sucres. Les hémicelluloses assurent les liaisons des filaments dans la fibre;
- ***lignine*** de 20 à 30% suivant les espèces de bois, c'est un corps très complexe, hydrophobe et possédant un caractère aromatique liant les fibres dans le bois. Elle confère la rigidité à la fibre. Elle est thermoplastique qui se ramollit à la chaleur et est soluble dans certains réactifs. On utilise ces deux propriétés pour séparer les fibres du bois;
- ***matières extractibles (< 5%) et inorganiques (0,1% à 0,5%)*** du bois. Les matières extractibles sont des composés de faible poids moléculaire que l'on retrouve dans la structure poreuse du bois. Les constituants inorganiques du bois sont des métaux présents sous forme d'oxalates, de carbonates et de sulfates ou liés aux groupements acides des constituants du bois.

Afin de libérer les fibres cellulosiques on doit dissoudre chimiquement la lamelle moyenne constituée essentiellement de lignine (70%) et de 30% de matières diverses (Figure 1-6). Le procédé de pâtes chimiques le plus employé dans le monde à partir aussi bien de bois résineux que de bois feuillus est le procédé Kraft.

La libération des fibres des copeaux s'effectue par une cuisson alcaline dont le réactif de base est la soude caustique (hydroxyde de sodium) associé à un composé du soufre, le sulfure de sodium. La soude est toujours associée à des composés du soufre afin de faciliter l'élimination de la lignine, tout en protégeant la fibre de cellulose d'une action trop brutale de la soude. Les fibres obtenues sont donc souples, mais le rendement n'est plus

que de 50 % environ car le réactif ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) dissout presque toute la lignine et les hémicelluloses.

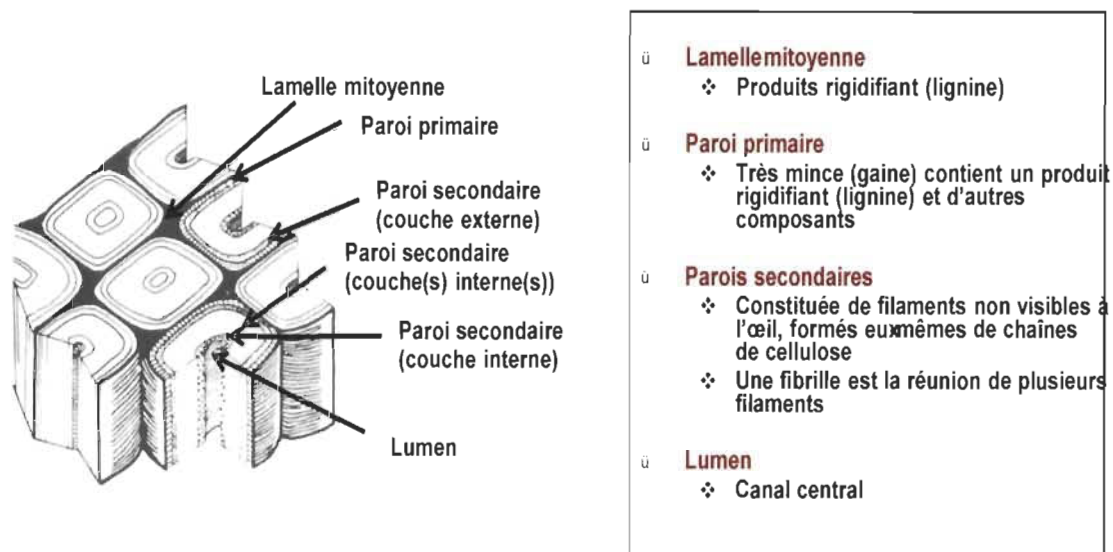


Figure 1-6 Coupe transversale d'une fibre

Les pâtes chimiques écrues issues de la cuisson contiennent de la lignine (et des hémicelluloses) répartie dans les fibres. Sa quantité est proportionnelle au rendement pâte/bois soit environ de 3 à 6 % de la pâte écrue. Pour éliminer cette dernière partie de lignine, on doit procéder à une délignification complémentaire à celle effectuée par la cuisson. Le blanchiment de la pâte est donc une élimination sélective de la lignine (et d'une partie des hémicelluloses) par des agents oxydants (hypochlorite de sodium, dioxyde de chlore, oxygène, peroxyde d'hydrogène). Le processus de blanchiment s'effectue en plusieurs traitements, suivant le degré de cuisson, il peut atteindre de 5 à 7 étapes selon le niveau de blancheur désirée [11].

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé une pâte kraft blanchie de bois feuillus comme matière cellulosique, le niveau de blancheur était de 90 % ISO.

1.5 Nanocelluloses

1.5.1 Introduction

La nanotechnologie est le domaine multidisciplinaire qui concerne la conception et la fabrication, à l'échelle des atomes et des molécules, de structures moléculaires qui comportent une dimension située entre 1 et 100 nanomètres [12]. À cette échelle, les structures moléculaires possèdent des propriétés physicochimiques uniques qui peuvent être exploitables dans beaucoup de domaines. Dans son rapport 2008, «Ressources Naturelles Canada» a identifié 600 produits à base de nanomatériaux disponibles sur le marché [13]. La nanocellulose fait partie de ces matériaux et est considérée comme une avenue d'avenir de l'industrie canadienne [14-15]. Les nouvelles technologies découlant de la nanocellulose permettent d'envisager le développement de nouveaux produits composites à base du bois [15-16]. L'avantage de ces technologies est certainement la grande disponibilité de la matière première, la cellulose. Ce qui rend possible de fabriquer un produit à valeur ajoutée à partir d'une ressource renouvelable qui est grandement disponible et biodégradable.

Généralement, il existe 3 grandes méthodes pour préparer les nanocellulose. Le traitement mécanique, l'hydrolyse acide et le traitement alcalin.

1.5.2 Obtention des nanocelluloses par traitement mécanique

Le terme raffinage est souvent utilisé dans l'industrie du papier pour décrire l'opération de traitement mécanique des fibres. Habituellement, le raffinage s'effectue sur une suspension de pâte à 4-6 % avec un raffineur conique ou à disques [14,17]. Cette technique permet de développer la fibre, c'est-à-dire que l'on augmente le potentiel de liaison en rendant les fibres plus flexibles et en relâchant des microfibrilles en surface de la pâte.

Pour fabriquer des nanocelluloses, Nakagaiton et Yano ont traité 30 fois une pâte kraft dans un raffineur et une fois dans un mélangeur sous haute pression pour obtenir une nanofi-brillation de la pâte [18]. Avec ce procédé, les nanofibrilles produites demeurent attachées à la fibre. Une augmentation de la force a été observée, mais la grande consommation d'énergie est la principale limite de cette expérimentation [14].

Une autre méthode développée par Chakraborty et al. consiste à raffiner une pâte kraft sous haute intensité (125 000 rpm) pour ensuite appliquer une étape de «cryocrushing» [19]. Le «cryocrushing» consiste à broyer une suspension de pâte qui a été préalablement congelée avec de l'azote liquide [19]. Dans leur cas, des nanocelluloses individuelles et attachées aux fibres ont été fabriquées. Cependant, tout comme dans le cas précédent, cette technique demande beaucoup d'énergie pour le raffinage ainsi que pour le «cryocrushing». Il est possible d'obtenir des nanocelluloses plus minces en utilisant l'homogénéisation sous haute pression combinée à d'autres procédés [14]. Cependant, ces techniques permettent rarement d'obtenir une aussi grande efficacité que les méthodes chimiques de fabrication de nanocelluloses.

1.5.3 Obtention des nanocelluloses par hydrolyse acide

L'hydrolyse chimique est certainement l'une des méthodes les plus utilisées pour la fabrication de nanocelluloses. En général, la technique consiste à dissoudre les zones amorphes de la cellulose afin de libérer uniquement les zones cristallines. La représentation de cette dissolution des zones amorphes est présentée à la figure 1-7.

L'obtention de nanocellulose, de nanocelluloses et de whiskers de cellulose est reliée à la réactivité de la cellulose de sa liaison β -glycosidique et à la présence de ses trois groupes hydroxyles. La liaison glycosidique est particulièrement sensible à une hydrolyse acide (sulfurique, chlorhydrique, phosphorique). L'importance de la dépolymérisa-

tion dépend de la force de l'acide, de sa concentration, de la température et de la durée de la réaction (Figure 1-8).

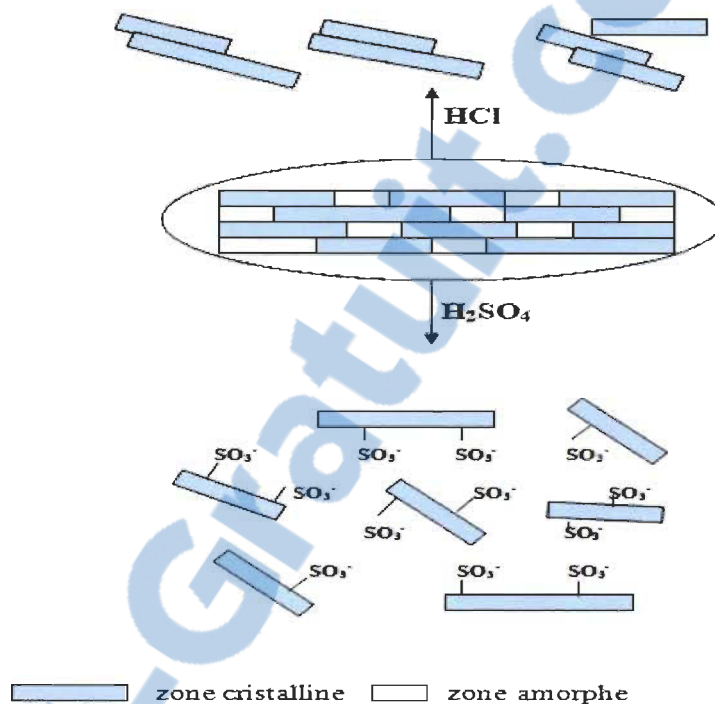


Figure 1-7 Hydrolyse acide de la cellulose

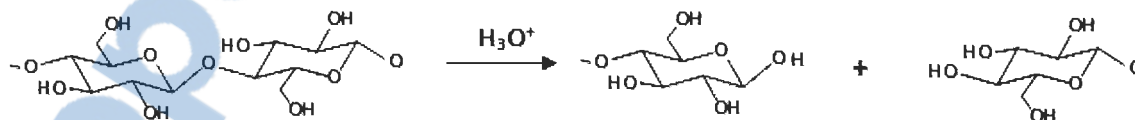


Figure 1-8 Mécanisme de l'hydrolyse acide de la cellulose

Suite à l'hydrolyse, un traitement mécanique permet d'obtenir des suspensions colloïdales aqueuses stables de monocristaux individuels. Parmi les études les plus récentes, Li et al. ajoutent 10 g de fibres dans 100 mL d'acide sulfurique 64 % p/p à 60°C

pour 30 minutes sous une forte agitation [20]. En général, le produit obtenu est de la cellulose nanocristalline dont la dimension varie entre 100 à 300 nm, il est possible d'obtenir des nanocelluloses plus longues en utilisant des rachis de banane [21].

En utilisant un mélange d'acide (100 mL HCl 12,1 N et 300 mL H₂SO₄ 36,0 N dans 600 mL d'eau) et une sonification à 80°C pendant 8 heures, il est possible de former des nanosphères de cellulose [22]. L'avantage de l'hydrolyse acide est la fabrication d'un matériel hautement cristallin. Les principales limites de cette méthode reposent sur la production de sous-produits sulfonés, l'utilisation d'acide sulfurique concentré, l'impact environnemental pour la disposition de l'acide résiduel et la faible teneur en matière sèche de la suspension aqueuse.

1.5.4 Obtention des nanocelluloses par oxydation alcaline

L'ionisation de la surface de microfibrilles de cellulose permet de les séparer en nanocelluloses. Lorsque les groupements ioniques sur la cellulose sont des groupements sulfoniques, ceux-ci pourraient améliorer la formation de nanocellulose. Il est également possible de préparer les nanocelluloses par une oxydation avec l'hypochlorite de sodium catalysée par le radical TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle), pour introduire des groupements carboxyles à la surface afin de faciliter la dispersion et la stabilisation dans l'eau.

L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la cellulose conserve ses régions amorphes, la nanocellulose de cellulose ainsi formée possède une polydispersité en longueur plus homogène et une réactivité plus importante que les monocristaux obtenus par hydrolyse acide puisque la cellulose conserve ses régions amorphes. Cette partie fait l'objet du chapitre 3.

Le tableau 1-1 présente les caractéristiques des nanocelluloses selon la méthode de fabrication et la source des fibres. Ces caractéristiques sont issues de plusieurs travaux. [14, 23-24].

Tableau 1-1 Types et caractéristiques de nanocelluloses selon l'origine

Méthode de fabrication	Type	Source	Longueur (nm)	Largeur (nm)
Mécanique	NCC/NFC	Végétaux	200 à microns	5-40
Chimique	NFC	Végétaux	100-300	10-20
Mécanique et Chimique	NFC	Invertébrés tuniciers (source animale), coton bactéries	200 à microns	5-20

1.6 Modifications chimiques de la cellulose

La cellulose elle-même est un produit polymérique unique possédant plusieurs attributs comme par exemple sa capacité à absorber l'humidité, haute résistance, durabilité, haute stabilité thermique, bonne biocompatibilité, un coût relativement faible, une faible densité et bonnes propriétés mécaniques. Cependant, ce polymère possède certains inconvénients, il s'agit notamment de son caractère hydrophile élevé (non désirable pour certaines applications des composites), sa faible solubilité dans les solvants organiques, sa faible stabilité dimensionnelle, etc.... Pour pallier à de tels inconvénients, une modification contrôlée physique et / ou chimique de la structure de la cellulose est nécessaire [25-

26]. Selon les modifications apportées à la structure de la cellulose, les réactions peuvent être classées en deux catégories (Figure 1-9) [27].

- Modifications des groupements hydroxyyles
- Modifications du squelette en lui-même.

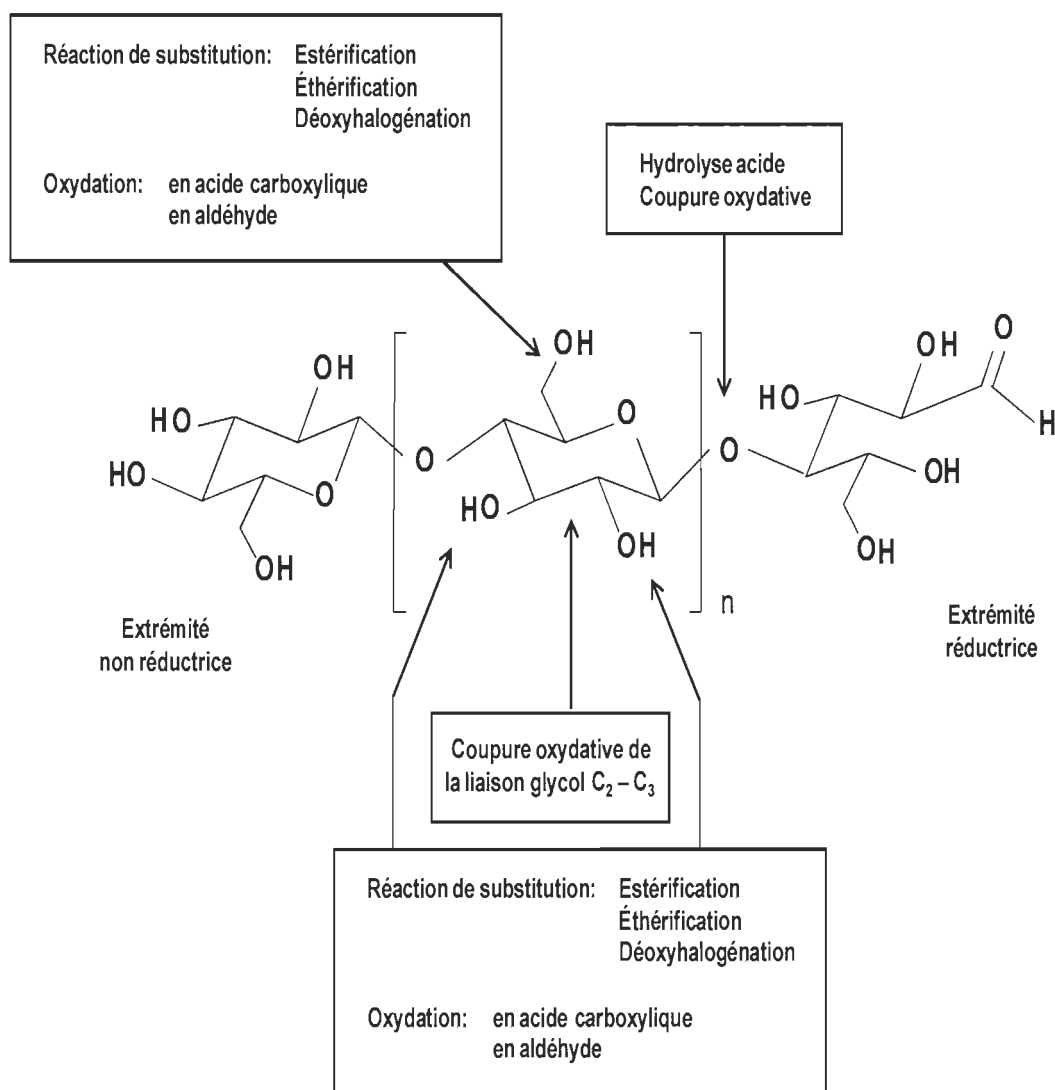


Figure 1-9 Principales modifications chimiques sur la structure de la cellulose

1.6.1 Oxydation de la cellulose

Parmi les réactions les plus développées, l'oxydation des fonctions alcools présents sur la structure de la cellulose, a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années. D'une part pour les propriétés intéressantes de ces polysaccharides oxydés, et d'autre part pour la possibilité de poursuivre la modification sur les supports oxydés par une vaste gamme de produits via, entre autres, des estérifications. C'est ainsi que nous avons opté, dans le but de modifier chimiquement la cellulose, pour l'oxydation dans un premier temps, puis le couplage avec d'autres molécules via les fonctions carboxyliques ainsi créées.

La cellulose est de manière générale sensible aux agents oxydants du fait de la présence des trois groupements hydroxyles sur chaque unité anhydroglucose. Théoriquement, l'oxydation peut se localiser et avoir lieu de plusieurs manières (Figure 1-10) [28].

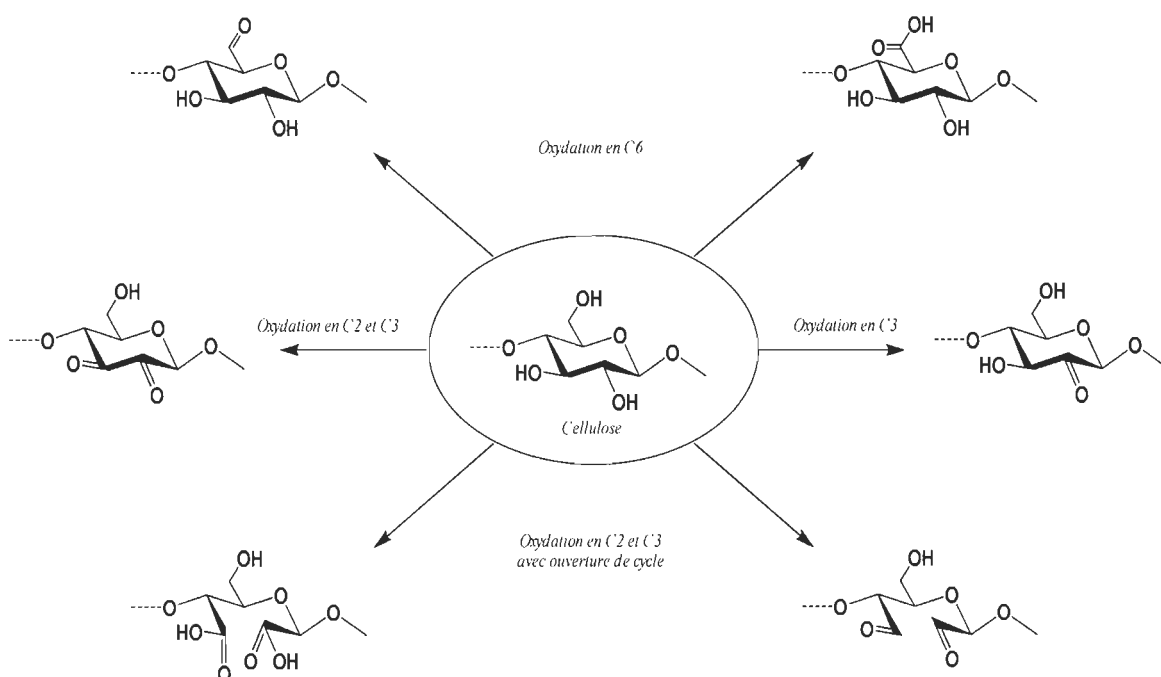


Figure 1-10 Oxydations possibles de la cellulose

De tous les agents oxydants de la cellulose, le plus pertinent pour nos objectifs est celui qui a une action sélective pour les alcools primaires (chapitre 3).

1.6.2 Estérification de la cellulose

La composition chimique et la constitution de la cellulose naturelle ne peuvent être modifiées de la même manière que celles appliquées aux polymères synthétiques parce que ces caractéristiques sont déterminées par la biosynthèse. La présence des groupes fonctionnels dans les molécules de cellulose par modification chimique est l'un des principaux moyens d'atténuer ce problème. Ces groupements fonctionnels peuvent conférer à la cellulose des nouvelles propriétés sans détruire ses nombreuses propriétés intrinsèques souhaitables.

L'histoire industrielle de la modification chimique de la cellulose pour conférer des nouvelles propriétés a commencé en 1870 avec la production du premier polymère thermoplastique «celluloïd» (nitrate de cellulose plastifié avec le camphre) qui a été fabriqué par la société Hyatt Manufacturing [29]. La formation de nitrate de cellulose implique l'estérification de la cellulose avec l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique, d'acide phosphorique ou de l'acide acétique. Ces dérivés cellulosiques, en raison de leur grande instabilité thermique, ont rapidement été remplacés par des dérivés cellulosiques plus stables tels que l'acétate de cellulose, l'acétate de cellulose propionate et l'acétate butyrate de cellulose. Ces trois esters présentent des caractéristiques communes liées à la rigidité des fibres cellulosiques. L'inélasticité et la dureté de ces matériaux plastiques s'expliquent par l'enchevêtrement réduit des fibres estérifiées.

Ce comportement limite l'utilisation des acétates mais ils ont réussi à trouver des applications dans des domaines où allongement et élasticité sont des handicaps (filtres de cigarette, rubans adhésifs, pellicules photographiques, ...). Les acétates de cellulose se-

ront aussi avantageusement utilisés dans des applications où imperméabilité et résistance à la vapeur et/ou aux graisses et solvants sont de rigueur.

Les esters de cellulose peuvent être de différentes natures :

- Les esters inorganiques de cellulose : Ils représentent une grande famille de dérivés de la cellulose. Ces esters de cellulose peuvent être synthétisés, par exemple, par réactions de phosphorylation [30] ou de sulfatation. Les produits obtenus sont des agents potentiellement anticoagulant ou ayant de bonnes propriétés filmogènes (ex : tosylcellulose).
- Les esters organiques de cellulose qui font l'objet principal de ce paragraphe.

De manière générale, la réaction d'estérification consiste en la condensation d'un alcool sur un acide pour donner un ester et de l'eau. Cependant, cette réaction est réversible et correspond à un équilibre entre l'ester et l'acide (Figure 1-11).

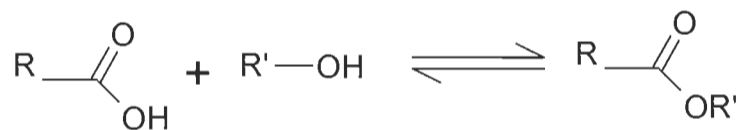


Figure 1-11 Schéma général d'une réaction d'estérification.

Pour former préférentiellement l'ester, la réaction est le plus souvent réalisée à partir de dérivés d'acide : anhydride d'acide, chlorure d'acide ou encore ester de cet acide (Figure 1-12) [31].

Les acides carboxyliques ne peuvent pas conduire à des esters de cellulose s'ils ne sont pas d'abord activés in situ avec, par exemple, du DCC (dicyclohexylcarbodiimide) ou du chlorure de paratoluènesulfonyle (ou chlorure de tosylo (TsCl)).

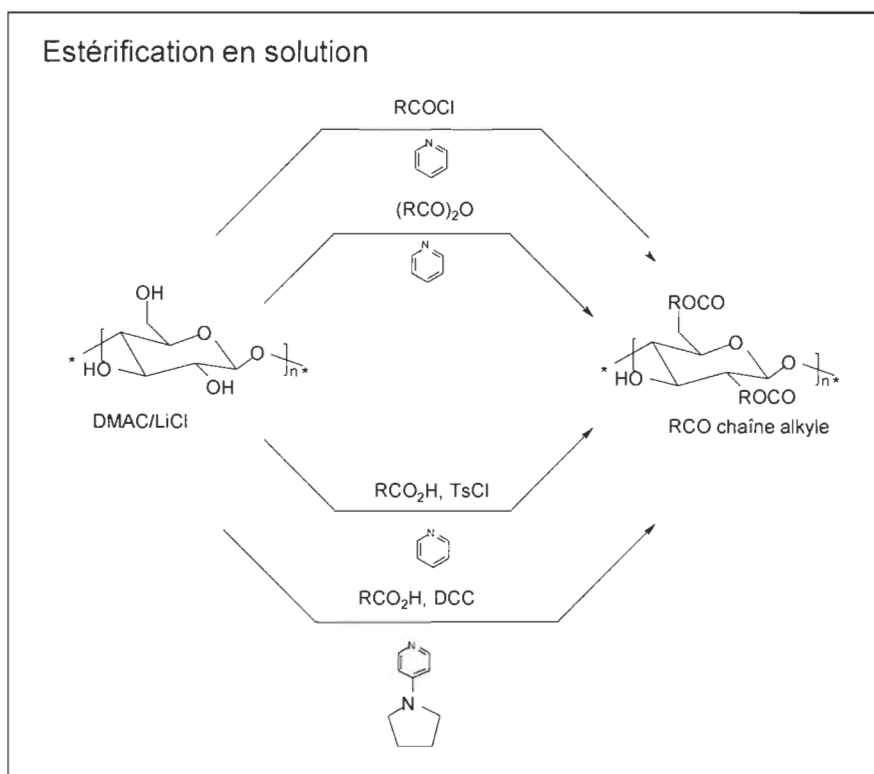


Figure 1-12 Obtention d'esters à longue chaîne de cellulose.

Pendant la réaction, le TsCl permet la formation d'un anhydride mixte de l'acide p-toluène sulfonique et de l'acide carboxylique et, de l'anhydride de l'acide carboxylique, qui sont des espèces réactives pour la cellulose [32-33-34-35].

1.6.2.1 Estérification en phase homogène

Dans le système homogène, les fibres de cellulose sont dissoutes dans un milieu approprié, le plus couramment utilisé étant le LiCl/DMAc (chlorure de lithium/N,N - diméthylacétamide) [36-37]. L'avantage de l'acylation en phase homogène réside dans le fait qu'elle a lieu à des températures inférieures à 40°C en présence de pyridine [32-33] ou sous l'action des micro-ondes [36-37], et permet un excellent contrôle du degré de substitution et la distribution uniforme des groupements fonctionnels le long de la chaîne du

polymère. Le grand inconvénient de ce type d'estérification reste pourtant, le coût élevé du recyclage du sel de lithium.

1.6.2.2 Estérification en phase hétérogène

Dans des conditions hétérogènes, l'estérification avec des chlorures d'acides carboxyliques, des anhydrides d'acides carboxyliques ou des acides carboxyliques se réalise habituellement en présence de toluène, de DMF (diméthylformamide) ou de cyclohexane et de pyridine - qui joue le rôle de catalyseur et éventuellement de piège pour le HCl formé pendant la réaction [38-39].

Généralement, l'estérification se réalise en surface et conduit à l'hydrophobisation de la cellulose. Le degré de substitution (DS) dépend des paramètres de la réaction : temps de réaction, température, quantité de réactif, longueur de la chaîne du réactif. Ainsi, une augmentation du temps, de la température et de la quantité de réactif conduit à l'augmentation du degré de substitution, tandis que l'augmentation de la longueur de chaîne du réactif engendre une diminution du degré de substitution, due aux encombrements stériques.

Le tableau 1-2 présente quelques études récentes sur l'estérification des nanocelluloses selon les objectifs souhaités.

1.6.3 Éthérification de la cellulose

L'utilisation de réactions d'éthérification est aussi un autre moyen important pour modifier chimiquement la structure de la cellulose. Les éthers de cellulose les plus importants sont : la carboxyméthyl cellulose et les hydroxyalkyles de cellulose. Ces esters et éthers de cellulose ont des applications potentielles dans les revêtements, les laminés, les films

optiques, les supports de sorption, les produits pharmaceutiques, alimentaires et cosmétiques [12].

Tableau 1-2 Estérification de nanocelluloses

Source	Nanocelluloses	Réactif	Objectif de l'estérification	Référence
Cellulose bactérienne	-	Anhydride acétique	Amélioration des propriétés de la résine acrylique	[40]
		Acide palmitoyl	Hydrophobisation	[41]
		Acide acétique, hexanoïque, dodecanoïque	Hydrophobisation	[42]
Pâte sulfite blanchie	MFC	Anhydride acétique	Dispersion dans le chloroforme et compatibilisation avec le PLA	[43]
Linter de coton	CNC	Acide acétique, butyrique	Dispersion dans l'acétate d'éthyle et dans le toluène	[44]
		L'acétate de vinyle	Dispersion dans le THF	[45]
		Anhydride acétique	Dispersion dans le chloroforme	[46]
Fibres de kenaf	MFC	Anhydride acétique	Dispersion dans l'acétone et dans l'éthanol	[47]
MCC	CNC	Anhydride acétique	Redispersibilité dans l'eau	[48]
Pâte kraft d'épinette de Norvège	MFC	Anhydride acétique	Hydrophobisation des films	[49]
Ramie	CNC	Chlorure d'hexanoyle, chlorure de lauroyle, chlorure de stéaroyle	Extrusion avec le PEBD	[50]
Tunicine	CNC	iso-octadécényl anhydride succinique, n-tétradécényl anhydride succinique	Dispersion dans des solvants à faible polarité	[51]
		Anhydride acétique, acide acétique	L'aspect ultrastructural de l'acétylation	[52]
		Acide palmitoyl	Hydrophobisation	[41]
Valonia		Anhydride acétique, acide acétique	L'aspect ultrastructural de l'acétylation	[52]

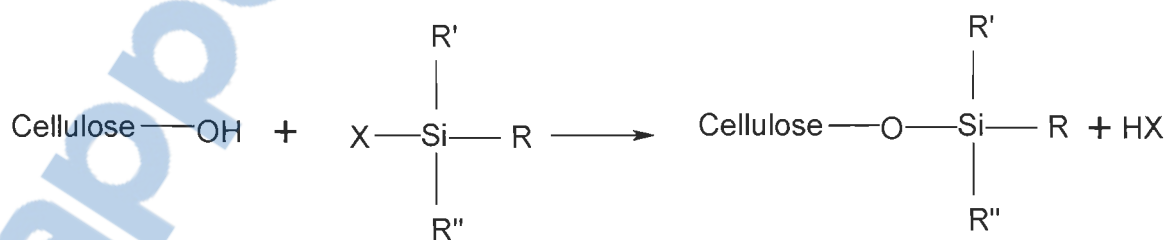
1.6.4 Cationisation

La Cationisation est un traitement qui se fait avec des cations pour rendre les nanoparticules de cellulose sous forme cationique, en introduisant des charges positives à leur surface. Cette stratégie appliquée aux fibres cellulosique est largement utilisée dans l'industrie des pâtes et papier. Une méthode en une seule étape a été faite par Hassani et al. [53], consiste à introduire des charges positives à la surface des nanocristaux de cellulose par greffage du composé contenant une fonction ammonium tel que l'époxypropyltriméthylammonium chloride (EPTMAC).

1.6.5 Silylation

La silylation consiste à introduire un composé silyl substitué (R_3Si) à la surface des fibres. Plusieurs composés organo-silanes ont été développés comme des agents de couplage dans des composites.

La formule générale d'un organosilane est sous la forme suivante $RR'R''SiX$. Le groupe fonctionnel X réagit avec le substrat cellulosique avec la réaction suivante :



X est un groupement hydrolysable tel que, alcoxy, acyloxy, amine ou le chlore. Cette réaction a été réalisée avec différents substrats cellulosiques, certaines études sont collectées dans le tableau 1-3.

Tableau 1-3 Sylilation de nanocelluloses

Source	Nanocellulose	Silane	DS	Objectif de la silylation	Référence
Cellulose bactérienne	CNC	Hexaméthyl disilazane	0.49	Dispersion dans l'acétone et compatibilisation avec l'acétobutyrate	[54]
Pâte kraft de bouleau blanchie	MFC	Chlorodiméthyl isopropylsilane	0.03-0.9	Dispersion dans l'acétone et compatibilisation avec l'acétobutyrate	[55]
Épinette blanchie			0.6-1	Hydrophobisation	[56]
			0-1.1	Stabilisation d'émulsions	[57]
		Chlorure de octadécyldiméthyl-(3-triméthoxysilylpropyl)-ammonium	-	Activité antimicrobienne	[58]
Coton	CNC	n-dodécyldiméthylchlorosilane	-	Dispersion dans le THF et dans le chloroforme et compatibilisation avec PLA	[59]
Pâte kraft	MFC	3-aminopropyltriéthoxysilane et 3-glycidoxypropyltriméthylsiloxane		Dispersion dans l'acétone et compatibilisation avec l'époxy	[60]
Ramie	CNC	Aminopropyltriéthoxysilane, n-propyltriméthoxysilane, méthacryloxypropyltriméthoxysilane, acryloxypropyltriméthoxysilane	-	Compatibilisation avec le PLA	[61]
Pâte de betterave	MFC	Isopropyl diméthyl chlorosilane	0-0.36	Dispersion dans oléate de méthyle	[62]
Tunicine	CNC	Isopropyl, n-butyl, n-octyl et n-dodécyldiméthyl chlorosilane	0-1	Dispersion dans le THF	[63]

1.6.6 Réaction de greffage

La synthèse de la cellulose greffée avec des polymères a marqué le premier départ des moyens traditionnels de la modification de la cellulose. En 1943, Ushakov a tenté de copolymériser certains esters d'allyle et esters de vinyle de la cellulose avec des esters d'acide maléique. Il a obtenu certains produits insolubles qui ont probablement été les premiers copolymères greffés [7]. Depuis cette invention, des études approfondies ont été menées sur la synthèse, les propriétés et les applications de la cellulose greffée avec des polymères [64-65] [66] [67].

Un copolymère greffé est généralement constitué d'une longue séquence d'un monomère, nommée le squelette de polymère (chaîne principale) avec une ou plusieurs branches (greffons) des longues séquences d'un monomère différent [68]. Parmi les méthodes de modification de polymères, on peut citer la copolymérisation par greffage qui offre des moyens attrayants et polyvalents afin de conférer une variété de groupes fonctionnels à un polymère [69].

En fait, les matériaux polymères ayant des propriétés intéressantes peuvent être synthétisés via la copolymérisation par greffage en faisant varier des paramètres tels que les types de polymères, le degré de polymérisation, la polydispersité de la chaîne (principale et latérale), la densité du greffage (espacement moyen entre les chaînes latérales) et la répartition des greffons.

La copolymérisation par greffage permet de combiner les meilleures propriétés de deux ou plusieurs polymères dans une unité physique. Selon l'utilisation finale ou les besoins spécifiques, la taille exacte des copolymères greffés peut être contrôlée par des méthodes de copolymérisation spécifiques [70].

La synthèse de la cellulose greffée avec des polymères est l'un des principaux moyens pour modifier les propriétés physiques et les propriétés chimiques de la cellulose [26]. Ceci est généralement obtenu en modifiant la chaîne cellulosique par la création des

branches (greffons) des polymères synthétiques qui confèrent des propriétés spécifiques au substrat cellulosique sans détruire ses propriétés intrinsèques [26]. En effet, selon le type de polymère, il est possible d'atteindre des propriétés telles que la stabilité dimensionnelle, la résistance à l'abrasion et à l'usure, l'élasticité, la défroissabilité, la capacité d'échange d'ions, la résistance thermique et aux attaques microbiologiques [71-72].

La figure 1-13 [68] montre le schéma d'une chaîne cellulosique greffée par des polymères. La copolymérisation par greffage de nombreux monomères sur la cellulose et ses dérivés a été réalisée par différentes méthodes qui peuvent être généralement classés en trois grands groupes :

- 1) Polymérisation radicalaire,
- 2) Polymérisation ionique et polymérisation par ouverture du cycle,
- 3) Polymérisation radicalaire vivante.

Ces méthodes sont généralement basées sur trois approches : «*Grafting-to*», «*Grafting-from*» et «*Grafting-through*».

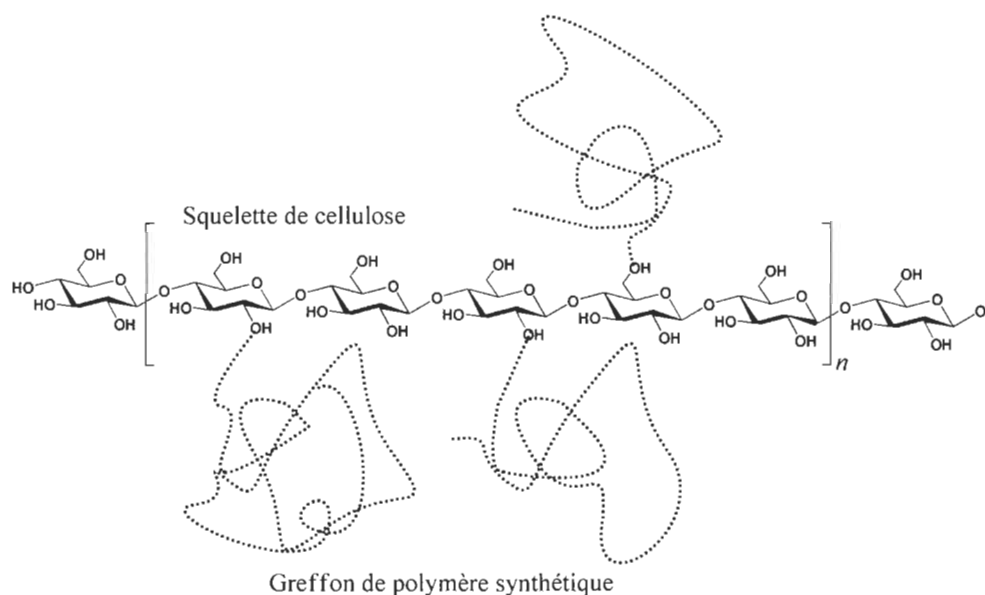


Figure 1-13 Chaîne cellulosique greffée avec des polymères synthétiques

1.6.6.1 Approche «Grafting to»

Les premiers travaux relatifs à cette approche datent des années 70, son principe repose sur le greffage de chaînes polymères préformées porteuses de fonctionnalités réactives vis-à-vis des sites superficiels de la chaîne cellulosique (Figure 1-14) [67].

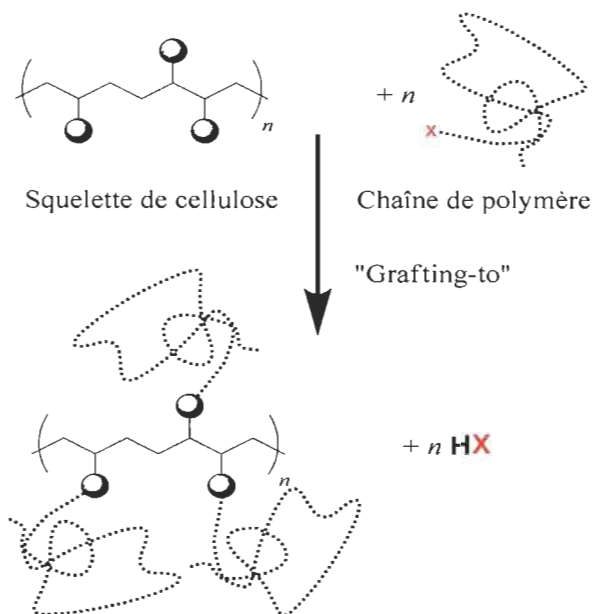


Figure 1-14 Représentation schématique de l'approche «Grafting-to»

1.6.6.2 Approche «Grafting through»

L'approche «Grafting through» constitue une alternative de l'approche «Grafting to» dans le sens où elle permet de s'affranchir partiellement des problèmes de diffusion et d'encombrements stériques inhérents aux macromolécules. Cette approche repose sur l'introduction d'un groupement fonctionnel jouant le rôle de comonomère à la surface de la chaîne cellulosique. De ce fait, il garantit un point d'ancrage via une liaison covalente entre les chaînes polymères et la chaîne cellulosique (Figure 1-15) [67].

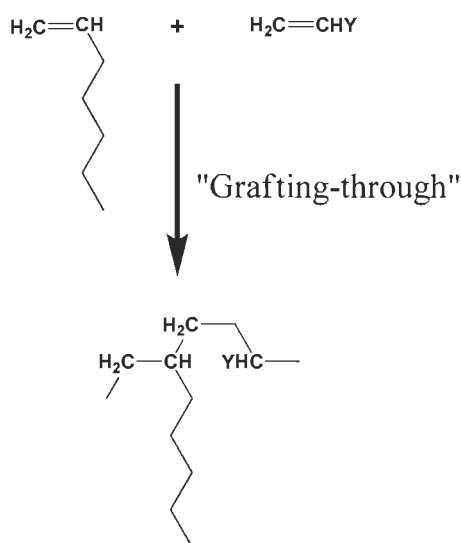


Figure 1-15 Réactions de greffage par la technique «Grafting-through»

Dans cette approche, la faible mobilité des fonctions de surface, comparée à celles des molécules de monomères, favorise un amorçage en solution plutôt qu'à la surface du support [73]. De ce fait, le greffage proprement dit, s'accomplit via la diffusion de radicaux monomères ou macro monomères vers les sites actifs superficiels.

1.6.6.3 Approche «Grafting from»

L'originalité de cette approche réside dans l'amorçage de la polymérisation via des groupements fonctionnels appropriés introduits à la chaîne cellulosique. En d'autres termes, son principe repose sur l'utilisation d'amorceurs supportés. La fonctionnalisation de la chaîne constitue donc l'étape primordiale de ce procédé. La restriction de la mobilité des sites amorceurs qu'engendre le greffage induit une diminution de leur accessibilité, provoquant une diffusion limitée, pouvant affecter le processus général de polymérisation et par conséquent, la densité de greffage. Néanmoins, cela est contrebalancé par la diffusion des monomères nettement moins limitative stériquement que celle des macromolécules. Généralement, les matériaux obtenus par cette approche présentent

une densité de greffage supérieure à celle obtenue par les approches «Grafting-to» et «Grafting-through» [bionanocomposites based on] (Figure 1-16) [67].

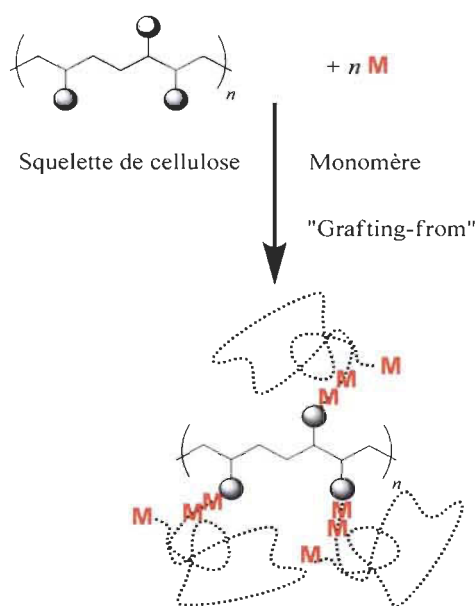


Figure 1-16 Représentation schématique de l'approche «Grafting-from»

1.6.6.4 Conclusion

Parmi ces trois approches de greffage, l'approche «Grafting from» est la plus couramment utilisée. Un des principaux avantages de cette approche est la forte densité de greffage que peut atteindre la chaîne cellulosique, cela est dû à la facilité d'accès des sites réactifs de la chaîne polymérique en croissance à ceux de la cellulose. Cependant, avec cette approche, le contrôle du poids moléculaire du polymère greffé reste toujours difficile. L'approche «Grafting to» est intrinsèquement limitée par l'encombrement des chaînes à la surface. Cela empêche la diffusion des chaînes à la surface des fibres et par conséquent une faible densité de greffage [54]. Bien que l'approche «Grafting through» reste relativement facile par rapport à l'approche «Grafting to», il exige toujours la syn-

thèse des macromonomères des dérivés cellulosiques. Le tableau 1-4 présente certaines études qui ont été réalisées par l'approche «grafting to» et l'approche «grafting from».

1.6.7 Techniques de greffage conventionnelles

1.6.7.1 Greffage par copolymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est un processus de réaction en chaîne, composée principalement de trois étapes, amorçage, propagation et terminaison. Les chaînes sont initiées par des radicaux initiateurs afin de former des macroradicaux qui servent à initier les monomères. L'addition des monomères aux radicaux est la base de l'étape de propagation de la chaîne. La terminaison de la chaîne a lieu lorsque les radicaux propagés réagissent entre eux par combinaison, dismutation ou par transfert de chaîne (Figure 1-17) [94].

Tableau 1-4 Greffage de polymères sur des types de nanocellulose

	Source de la cellulose	Type de nanocellulose	Polymère	Méthode	Objectif de la modification	Réf
L'approche Grafting to	Coton	CNC	PEG	Carboxylation/ Amidation	Dispersion dans l'eau et les solvants organiques	[74]
			PEO	ROP	Stabilisation dans l'eau	[75]
			PS, PtBuA	SI-ATRP	Dispersion dans les solvants organiques	[76]
	Linters de coton		PEO-co-PPO	Couplage peptidique	Amélioration des propriétés thermiques	[77]
	Ramie		PCL	Couplage avec l'isocyanate	Dispersion dans le dichloromethane et compatibilisation avec le PCL	[78]
					Dispersion dans le DMF et compatibilisation avec le PCL	[79]

	Source de la cellulose	Type de nano-cellulose	Polymère	Méthode	Objectif de la modification	Réf	
L'approche Grafting from	Pâte de bouleau blanchie	MFC	PGMA PMMA PHEMA PBuA, PEA	Réaction catalysée par le cérium	Fonctionnalisation	[80]	
	Épinette blanchie		PGMA			[81]	
	Pâte sulfite blanchie		PCL	ROP catalysée par Sn(Oct)2	Contrôle de la masse moléculaire du polymère greffé	[82]	
	Coton		CNC	PS	SI-ATRP	Étude du comportement de la phase cristalline dans le DMF	[83]
				PMMAZO		Étude du comportement de la phase cristalline dans le chlorobenzène	[84]
				PDMAEMA		Étude du comportement de la phase cristalline dans l'eau	[85]
				PS		l'élimination des polluants de l'eau	[86]
				PAA	SI-LRP	Synthèse d'un polymère à architecture bien définie	[87]
	Lintier de coton		PCL	ROP catalysée par Sn(Oct)2	Dispersion dans le dichloromethane et compatibilisation dans le PLA	[88]	
	Pate de linter de coton		WPU	Polymérisation in situ	Développement de nanocomposites à base de WPU	[89]	
	Ramie		CNC	PCL	ROP catalysée par Sn(Oct)2	Dispersion dans le dichloromethane et compatibilisation dans le PCL	[90]
				Poly(NiPAAm)	SI-SET-LRP	Fonctionnalisation	[91]
				PCL	ROP catalysée par Sn(Oct)2	Compatibilisation avec le PCL	[92]
				PLA	ROP catalysée par Sn(Oct)2	Compatibilisation avec le PLA	[93]

L'équation relative à la longueur cinétique de la chaîne s'écrit :

$$\frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p[M][P^0]}{k_t[P^0]^2} = \frac{k_p[M]}{k_t[P^0]}$$

Où $[P^\circ]$ concentration en radicaux,
 $[M]$ concentration en monomères,
 K_p constante de vitesse de propagation et
 K_t constante de vitesse de terminaison.

Dans le cas de la polymérisation radicalaire sur le squelette cellulosique, les radicaux cellulosiques libres sont formés par des initiateurs chimiques [95], par irradiation avec la lumière ultraviolette [96], et par irradiation avec les rayons gamma [97].

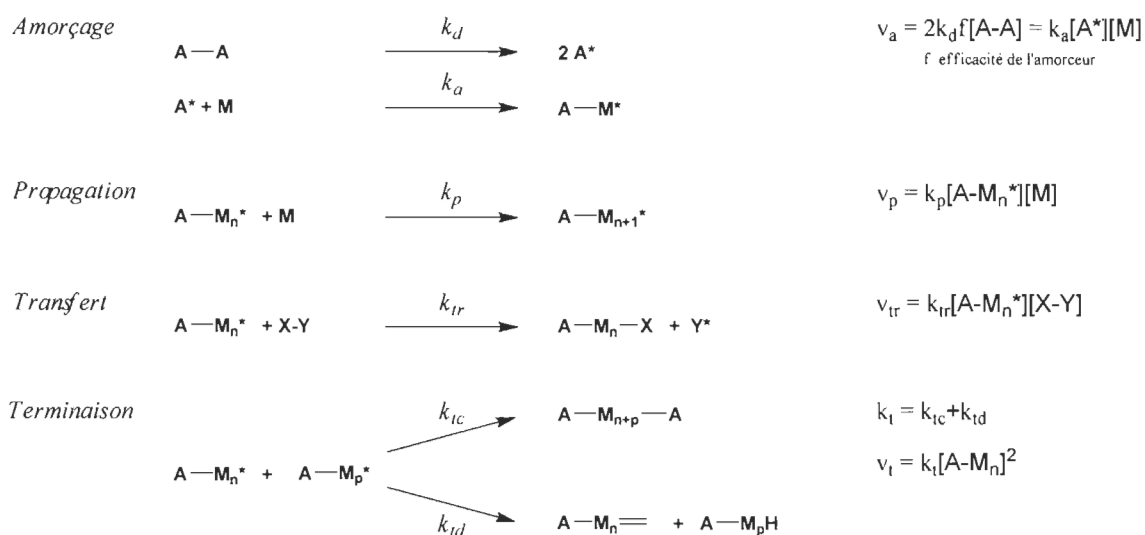


Figure 1-17 Mécanisme de la polymérisation radicalaire

Les radicaux libres ainsi formés s'ajoutent au monomère pour former une liaison covalente entre ce dernier et la chaîne cellulosique, un site de radical libre est également formé à nouveau dans la branche formée, le processus de propagation continue jusqu'à ce que la terminaison se fait soit par la combinaison de deux chaînes cellulosiques en croissance ou bien par un mécanisme de dismutation où un atome d'hydrogène est extrait par une autre chaîne polymère en croissance. (Figure 1-18) [26].

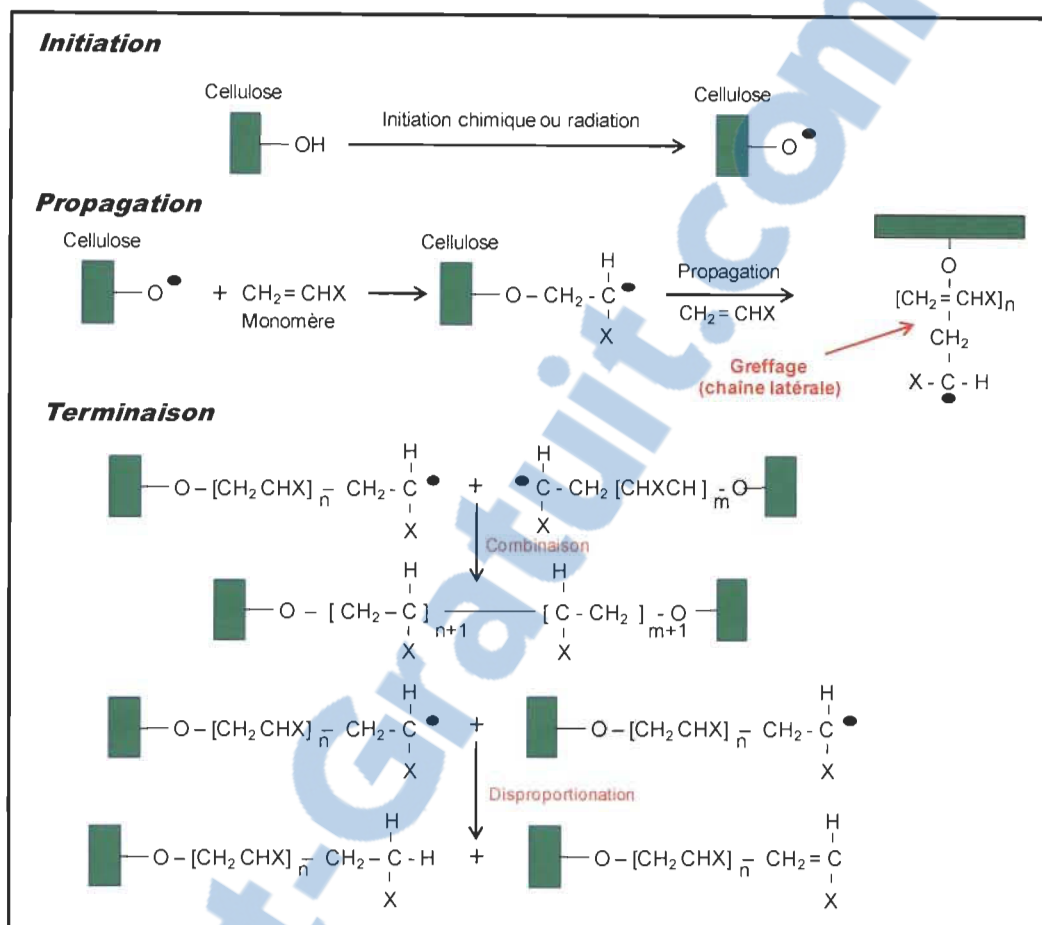


Figure 1-18 Polymérisation radicalaire sur la chaîne cellulosique

La terminaison peut également se produire par transfert de chaîne sur une espèce volontairement introduite dans le milieu réactionnel (agent de transfert) ou sur des espèces déjà présentes (monomères, polymères, initiateurs, solvants, additifs, impuretés). La polymérisation est alors terminée par le départ d'un atome d'hydrogène d'une chaîne cellulosique vers une autre chaîne de polymère en croissance (radical de type macromonomère) formant par la suite des radicaux libres dans la squelette qui servent à initier d'autres monomères (Figure 1-19).

Dans la littérature, on trouve plusieurs initiateurs de radicaux libres utilisés pour initier le greffage dans la chaîne cellulosique, on peut citer par exemple le peroxyde de ben-

zoyle [98], le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) [99], le persulfate de potassium (KPS), [100], le réactif de Fenton (Fe²⁺, H₂O₂) [101-102], les ions Ce (IV) [103-104] et les sels de diazonium [105].

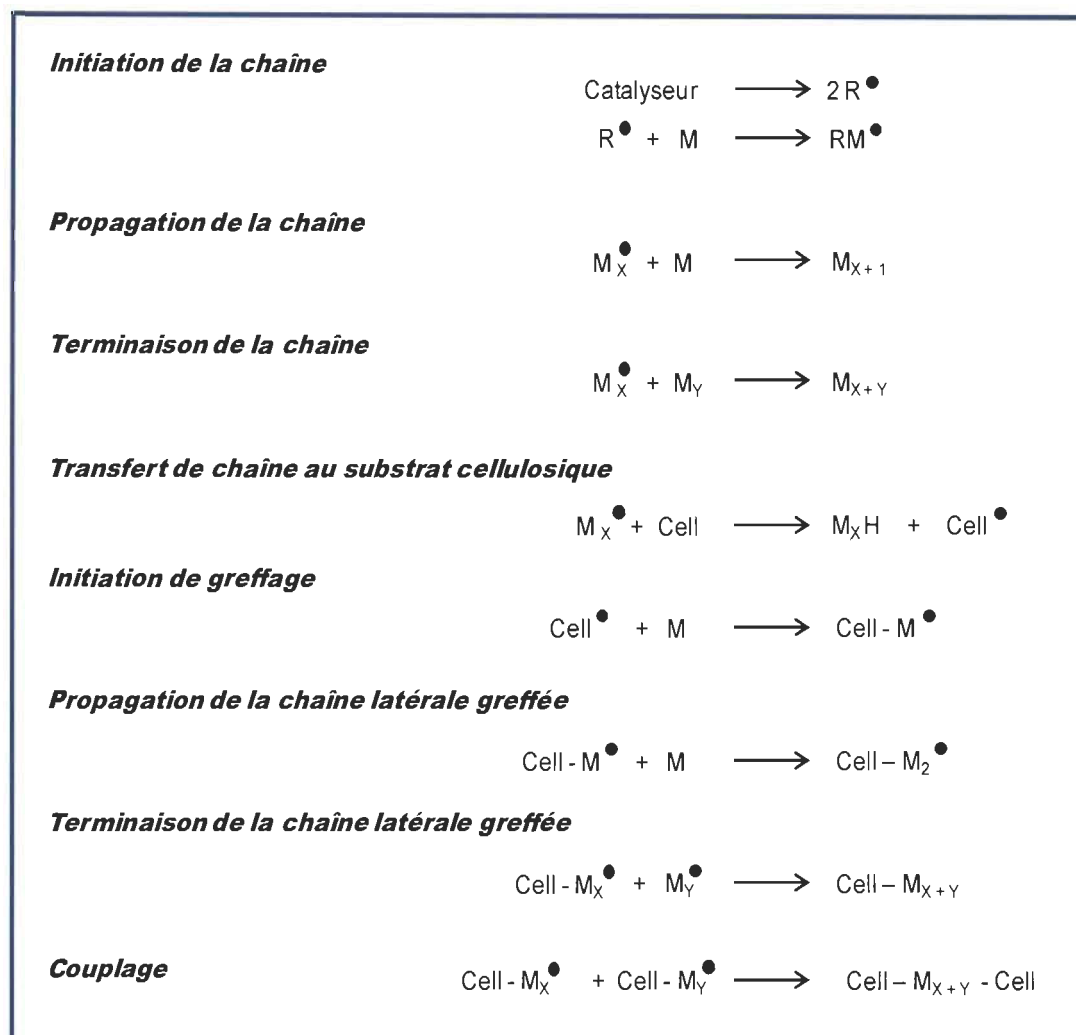


Figure 1-19 Mécanisme de terminaison par transfert de chaîne

Nous venons ici de décrire le déroulement d'une polymérisation radicalaire conventionnelle. Compte tenu des constantes de vitesse propres aux différents événements réactionnels, une chaîne polymérique aura la possibilité de croître jusqu'à un domaine de masses molaires élevées dans la mesure où la vitesse de propagation (R_p) est favorisée

par rapport à celle de terminaison (R_t). Pour parvenir à un rapport de 10^3 entre R_p et R_t , l'expérimentateur n'aura d'autres ressources que de travailler dans un domaine de concentration en radicaux P° de l'ordre de 10^{-8} M. Il pourra respecter cette fenêtre de concentration en s'assurant d'une production lente de radicaux à travers le choix de l'amorceur et de la température de polymérisation. C'est pourquoi les températures généralement choisies sont basses, de l'ordre de 60 à 80°C. Dans une telle situation, des radicaux se créent et meurent à tout instant. Il se forme ainsi des chaînes de longueurs différentes (indice de polymolécularité élevé), sous forme désactivées (morte par terminaison ou par transfert), inaptes à amorcer la polymérisation d'un second monomère et donc à former des copolymères diblocs par exemple. Les réactions de terminaison sont donc responsables de la courte durée de vie des radicaux, ce qui se traduit par l'impossibilité de préparer des matériaux à architectures définies. Si des additifs/agents pouvaient permettre de supprimer ou même d'atténuer ces réactions de terminaison avec un amorçage rapide, on donnerait l'opportunité aux chaînes de croître de manière contrôlée.

1.6.7.2 Greffage par copolymérisation ionique

La polymérisation en chaîne par voie radicalaire ne permet pas un contrôle de linéarité des chaînes. C'est pourquoi les chercheurs se sont tournés vers les polymérisations ioniques (cationiques ou anioniques) dès les années 1950. La première étape est toujours l'amorçage, mais avec une rupture hétérolytique, d'où le nom polymérisation ionique. Selon la polarité du milieu, l'amorceur peut donner naissance à une paire d'ions (cas d'un milieu de faible constante diélectrique) ou à des ions libres solvatés (milieu dissociant). Ensuite vient la propagation. La croissance se fait par insertion du monomère dans l'ion libre ou la paire d'ions. La différence essentielle avec le mode radicalaire se situe au niveau de la terminaison. En effet les espèces ioniques actives ne réagissent pas entre

elles. En l'absence d'échanges avec un solvant, les réactions de terminaison sont très lentes ou inexistantes en polymérisation ionique.

En raison des conditions strictes nécessaires à la polymérisation ionique, relativement peu d'études ont été faites pour cette approche [106-107]. Par exemple, dans le cas de greffage par polymérisation cationique, l'initiation de l'isobutylène et le α -méthyl styrène sur le substrat cellulosique a été étudiée par Rausing et Sunner [108]. L'initiateur (sel de Lewis) est formé par réaction chimique entre l'acide de Lewis (trifluorure de bore) et la base (les hydroxyles de la cellulose). Le trifluorure de bore est adsorbé sur la surface de la cellulose, le complexe résultant de ce système a initié le greffage par copolymérisation entre les sites actifs de la cellulose, isobutylène et α -méthyle styrène (Figure 1-20).

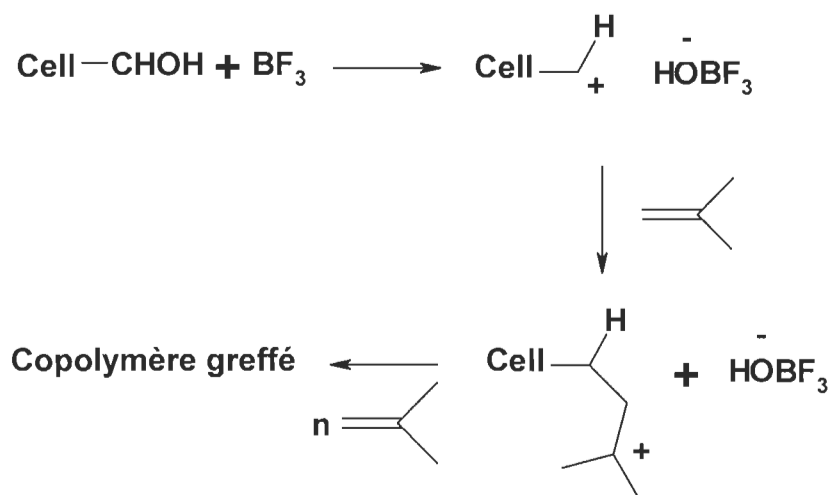


Figure 1-20 Copolymérisation cationique entre la cellulose et l'isobutylène

Ikeda et al. [107] et Cheradame et al. [109], ont également réussi à greffer le 2-méthyl-2-oxazoline sur certaines dérivées cellulosiques, le monomère cardanol a été greffé sur un papier filtre cellulosique avec l'utilisation de complexe trifluorure de bore-diéthyl éther ($\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$) comme initiateur cationique [110]. Approximativement 15 à 25 % de taux de greffage a été obtenu sans gélification significative du monomère. Dans le cas de

greffage par copolymérisation anionique, les monomères les plus utilisés sont : l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et le méthyle méthacrylate [111]. Les alcoolates du squelette cellulosique ont été utilisés comme initiateur. Le mécanisme de greffage par polymérisation anionique de l'acrylonitrile sur le cellulosate de sodium est illustré dans la figure 1-21 [112].

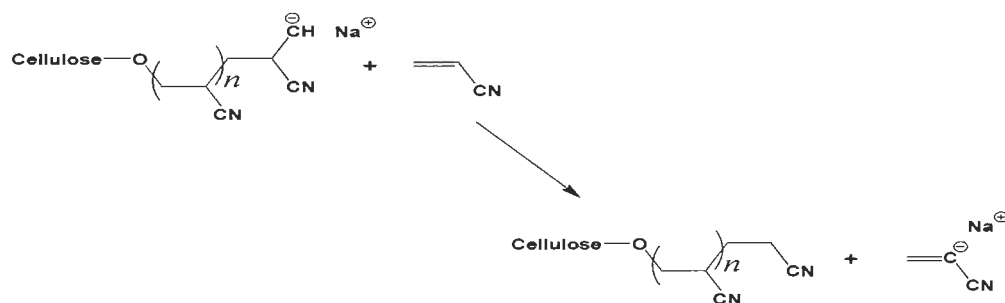
Initiation



Propagation



Terminaison (par transfert de chaîne au monomère)



Terminaison (par transfert de chaîne au groupement hydroxyle libre de la cellulose)

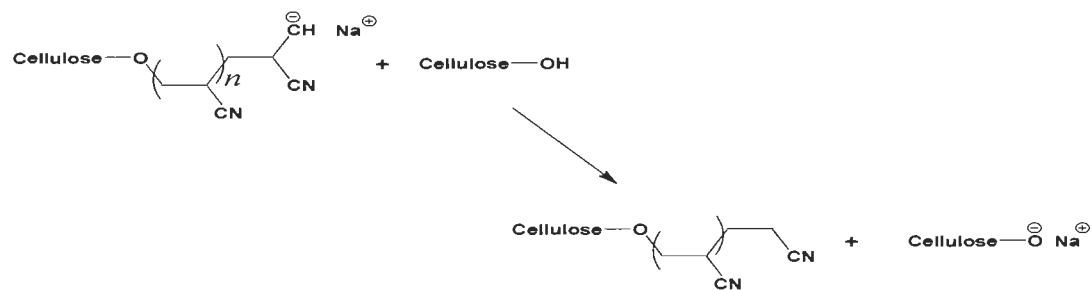


Figure 1-21 Copolymérisation anionique entre la cellulose et l'acrylonitrile

Le greffage par copolymérisation ionique des chaînes polymères sur le squelette cellulosique reste toujours difficile le fait que ses conditions expérimentales sont très exigeantes (basse température, grande pureté des réactifs, atmosphère inerte, conditions anhydres, etc.) [113].

1.6.7.3 Greffage par copolymérisation par ouverture de cycle (ROP)

Il existe beaucoup d'études sur la polymérisation par ouverture de cycle à partir du substrat cellulosique (ROP) (tableau 1-4). Hafren et Cordova [114], ont rapportés la première polymérisation par ouverture de cycle catalysée par des acides organiques des monomères cycliques tels que l' ϵ -caprolactone avec l'utilisation du coton ou le papier cellulosique comme initiateur (Figure 1-22) [105].

L'acide tartrique a été utilisé comme catalyseur de cette polymérisation pour la production de la cellulose greffée avec le PCL. Bien que, 11% de gain de poids a été observé après le greffage de ϵ -CL, le pourcentage de PCL non greffé été plus que 90%. Loennberg et al. [115], ont également rapportés le greffage de ϵ -CL et de l'acide lactique sur les fibres cellulosiques via la polymérisation par ouverture de cycle. Les fibres obtenues ont montrées une bonne résistance contre la dégradation enzymatique.

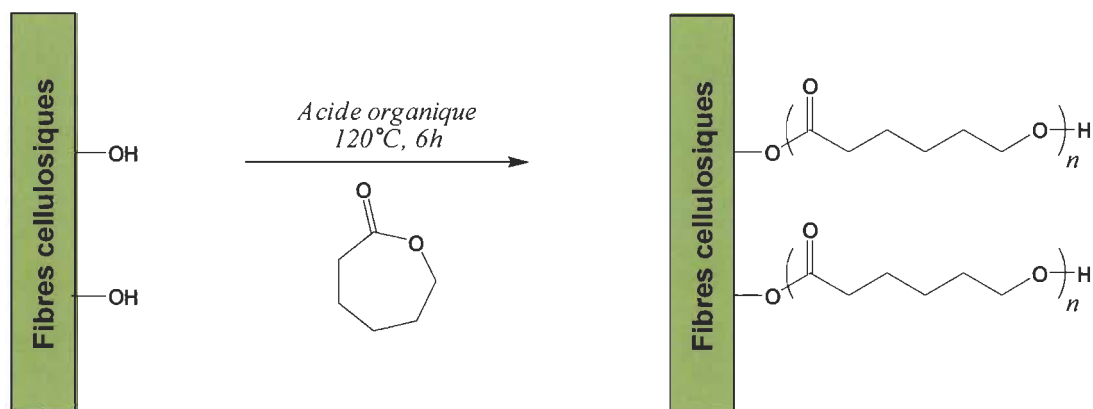


Figure 1-22 Polymérisation par ouverture de cycle de ϵ -CL

1.6.7.4 Conclusion

Dans toutes les méthodes décrites ci-dessus, le nombre des branches greffées sur le squelette cellulosique diminue avec l'augmentation du poids moléculaire des polymères lors des réactions de polymérisation, cela est dû à l'encombrement stérique des chaînes voisines qui sont déjà greffées (réactions d'amorçage et de terminaison incontrôlables). Ce qui rend faible la densité de greffage et par conséquent des distributions non étroites. De plus, ces méthodes nécessitent des conditions expérimentales sévères (atmosphère inerte et conditions anhydres) [116-117].

1.6.8 Techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

Les polymérisations radicalaires suivent la séquence «amorçage, propagation, terminaison» et sont soumises aux réactions de transfert. Dans ces conditions, des chaînes en croissance sont désactivées tout au long de la réaction, si bien qu'il est impossible de cibler une masse molaire précise et d'obtenir des distributions étroites. Le contrôle des polymérisations radicalaires est donc rapidement apparu comme un objectif majeur. La polymérisation radicalaire contrôlée a ouvert la voie à de nouveaux systèmes radicalaires.

Dans ces deux cas, le mécanisme de contrôle est fondé sur l'établissement d'un équilibre/échange entre les espèces propageantes et des chaînes covalentes dormantes prêtes à retourner à l'état actif. Ce concept a en effet été largement repris en polymérisation radicalaire pour en assurer son contrôle.

Le principe de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC) consiste à introduire dans le milieu réactionnel une entité capable de piéger de manière momentanée les macrochaînes propageantes selon le mécanisme illustré à la figure 1-23.

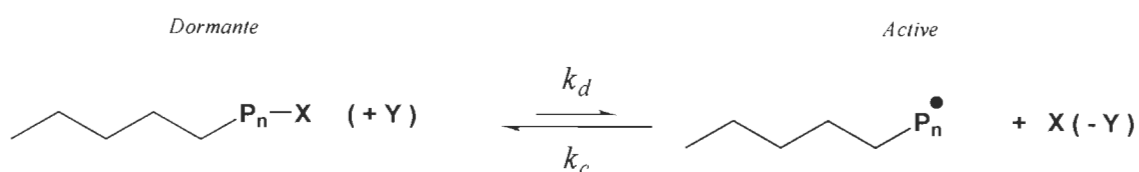


Figure 1-23 Équilibre de terminaison réversible

A la fin de la réaction de polymérisation contrôlée, les polymères se trouvent sous leur forme dormante P_n-X donc si on ajoute un monomère M dans le milieu réactionnel et que l'on parvient à réactiver l'espèce dormante, le polymère va prendre sa croissance et on aura formé au final un polymère bloc $P_n.M_p-X$, on dira dans ce cas que la polymérisation est vivante.

Le tableau 1-5 compare différents paramètres d'une polymérisation radicalaire classique et contrôlée [118].

Tableau 1-5 Comparaison entre les polymérisations radicalaires

	Polymérisation classique	Polymérisation contrôlée
Température (°C)	60	60 - 120
Amorçage	lent	rapide
État des chaînes	mortes	dormantes
[P°] (mol/L)	$10^{-7} - 10^{-9}$	$10^{-8} - 10^{-9}$
[Chaînes polymères] (mol/L)	$10^{-7} - 10^{-9}$	$10^{-2} - 10^{-3}$
Temps de vie global d'un radical	< 1 seconde	> 1 heure

On peut noter qu'en polymérisation radicalaire classique, on se place dans des conditions expérimentales (amorçage lent) telles que la concentration en chaînes actives soit faible. En PRC, la quantité de chaînes créées dans un court laps de temps par l'amorceur est immédiatement piégée pour ne laisser qu'une très faible concentration en radicaux

polymères $[P^o]$ dans le milieu. Finalement, leur concentration est comparable dans les deux systèmes [111].

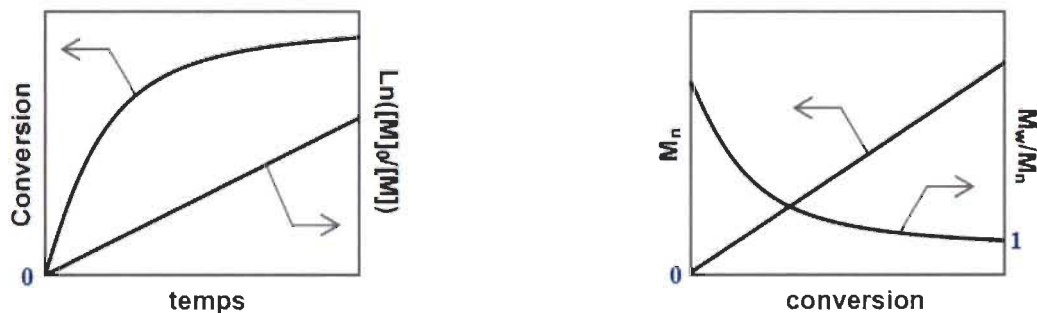
En théorie, appliquer le concept de polymérisation « vivante » au processus radicalaire suppose :

- (i) d'assurer un amorçage rapide et une croissance simultanée des chaînes,
- (ii) d'éliminer les réactions de désactivation irréversibles (terminaison e transfert).

En pratique, il est impossible d'éliminer totalement les réactions de terminaison et de transfert qui intervient dans les processus radicalaires, le terme « vivant » est donc remplacé par « contrôlé ». Le caractère contrôlé de la réaction peut être vérifié expérimentalement par un suivi cinétique.

Pour vérifier qu'une réaction est contrôlée, deux critères doivent être respectés [111] :

(i) Le caractère négligeable des réactions de terminaison est démontré par la linéarité entre $\ln([M]_0/[M])$ et le temps de polymérisation. En minimisant les terminaisons, l'équilibre dynamique maintient la concentration en centres actifs constante.



$[M]_0$ et $[M]$ sont les concentrations en monomère à l'instant $t=0$ et à l'instant t

L'insertion d'un monomère dans une chaîne en croissance étant un processus élémentaire bimoléculaire (rencontre entre l'extrémité radicalaire d'une chaîne en croissance et une molécule de monomère), l'ordre de la cinétique par rapport au monomère est égal à 1, ce qui explique l'obtention d'une droite.

(ii) Le caractère négligeable des réactions de transfert se traduit par une proportionnalité entre la masse molaire moyenne en nombre (ou le degré de polymérisation moyen en nombre) et le taux de conversion du monomère. Ce résultat provient du nombre constant de chaînes au cours de la polymérisation.

La polymérisation vivante a d'abord été définie pour les polymérisations anioniques par Szwarc en 1956 [15], dans l'utilisation des «iniferters» (initiator, transfer-terminator). Depuis ces années jusqu'à ce jour, les aspects de la polymérisation vivante ont été élargis d'une façon rapide. Les techniques ayant reçu le plus grand intérêt industriel et académique sont la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (Nitroxide Mediated Polymerisation) [119-120], polymérisation radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfert Radical Polymerisation) [121-122] et la polymérisation radicalaire par transfert réversible par addition-fragmentation (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfert Polymerisation) [123-124-125].

Ces méthodes ont le même principe, basé sur l'utilisation des réactifs qui servent à convertir les radicaux des chaînes propagées en leur forme dormante qui est en équilibre avec la forme active (Figure 1-21). Sous des conditions réactionnelles appropriées la concentration des radicaux propagés (forme active) doit être maintenue très basse durant la réaction pour réduire le taux de leur terminaison par recombinaison, de plus, tous les radicaux ont la même chance pour se propager d'une manière similaire afin d'assurer des polymères à faibles polydispersité (longueurs de chaînes peu variables).

En dépit de leurs nombreux avantages, aucune techniques de PRC ne revête un caractère «universel» vis-à-vis les critères importants suivants :

- 1) Maîtrise de la plus large gamme de monomères possibles
- 2) Grande tolérance vis-à-vis des fonctions chimiques portées par les monomères
- 3) Mise en œuvre dans tous les milieux de polymérisation envisageables (masse, solvant aqueux ou organique, milieux dispersés).

1.6.8.1 Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)

La création d'un équilibre d'activation/désactivation par un complexe métallique pour le contrôle des polymérisations radicalaires a été proposée simultanément par deux équipes indépendantes, en 1995. La différence entre leurs approches réside dans la nature de l'élément métallique employé : le cuivre pour le groupe de Matyjaszewski [126] et le ruthénium pour celui de Sawamoto [127].

En ATRP, l'amorçage est réalisé par activation d'un halogénure d'alkyle à l'aide d'un métal de transition. Les radicaux formés créent alors des chaînes en croissance, qui vont être en permanence désactivées et réactivées pendant la polymérisation grâce à l'équilibre établi par le complexe métallique. Ces échanges permettent à la fois de limiter les réactions de terminaisons et transfert et d'assurer une croissance simultanée des chaînes. Les différents acteurs de l'ATRP sont :

Amorceurs : Le rôle de l'amorceur est de créer un nombre de chaînes défini (qui restera constant ou presque au cours de la réaction). Dans ce cas, le degré de polymérisation moyen en nombre DP_n est relié à la concentration initiale en monomère $[M]_0$ et en amorceur $[A]_0$ par la relation suivante :

$$\overline{DP}_n = \frac{[M]_0}{[A]_0} * Conversion$$

Catalyseurs : L'instauration d'un équilibre adéquat entre espèces actives et dormantes implique que le complexe métallique (aussi désigné par les termes « catalyseur », « agent de contrôle » ou « agent de médiation ») remplisse certaines conditions :

- présenter deux états d'oxydation séparés d'une unité : par exemple: Cu (I)/Cu (II) pour le cuivre et Ru (II)/Ru (III) pour le ruthénium,
- avoir une affinité suffisante pour les atomes d'halogène,

Monomères : Les monomères couramment polymérisés en ATRP sont : le styrène et ses dérivés, les acrylates et méthacrylates, les acrylamides et méthacrylamides et l'acrylonitrile. Dans des conditions définies (catalyseur donné, température fixée...) chaque monomère a ses propres constantes d'activation et de désactivation, et donc, son propre équilibre ATRP.

Le principe de la polymérisation par l'ATRP repose sur un équilibre de terminaison réversible à l'aide de réactions d'oxydoréduction. L'espèce dormante possède une liaison labile C-halogène qui intervient dans l'équilibre suivant où X : halogène, Mt : métal de transition, L : ligand et M : monomère (Figure 1-24).

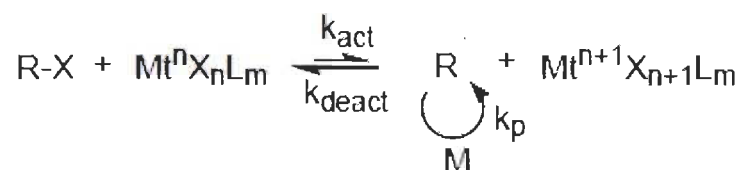


Figure 1-24 Équilibre ATRP entre l'espèce active et l'espèce dormante

Les radicaux sont générés par une réaction d'oxydoréduction, catalysée par un ion métallique complexé par un ligand, sur une liaison C-halogène. En effet, le métal attaque l'halogène et est oxydé par un transfert d'électron suivi de l'ablation de l'atome halogéné pour créer un radical R. Le phénomène inverse a lieu pour restituer l'halogène à partir du désactivant $Mt^{n+1} X_{n+1} L_m$ et du radical pour l'espèce dormante. La croissance de la chaîne a lieu par addition de monomère sur l'espèce active.

L'ATRP est l'une des techniques de polymérisation vivante les plus utilisées pour la modification de la surface du matériau cellulosique et ses dérivés. Haddleton et Water-son [128] étaient les premiers qui ont utilisé les molécules portant les fonctions hydroxyles comme ATRP initiateurs. Carlmark et Malmstrom [129] ont étudié la première

application de la technique ATRP par greffage des monomères sur les fibres cellulose à la température ambiante (Figure 1.25).

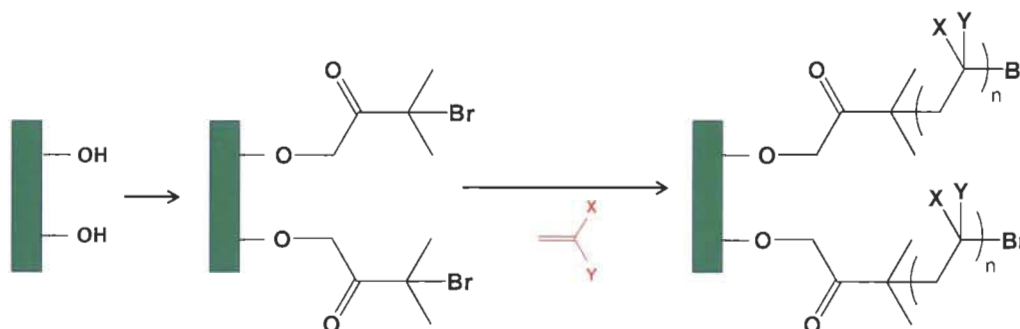


Figure 1-25 Greffage de polymères sur les fibres cellulose par ATRP

Les groupements hydroxyles d'un papier filtre ont été modifiés par le bromure de 2-bromoisobutyryle pour former des initiateurs à la surface cellulosique. Le méthyle acrylate a été greffé sur cette surface. Le produit résultant a montré une excellente hydrophobicité.

Dans une étude récente, Nystrom et al [130], ont réussi à préparer une surface cellulosique super hydrophobique par le technique ATRP. Dans cette étude le poly (méthacrylate de glycidyle) (PGMA) a été greffé à la surface cellulosique modifiée par des initiateurs ATRP. Les groupements époxydes du polymère (PGMA), ont été hydrolysés sous des conditions acides afin de les transformer en groupements hydroxyles, ces derniers ont été transformés à leur tour à des initiateurs ATRP pour polymériser le GMA. Le produit obtenu a été caractérisé et possédait un angle de contact très élevée ($>170^\circ\text{C}$).

La technique ATRP a également été utilisée pour modifier une variété de substrats cellulose tels que la poudre de cellulose [131], l'acétate de cellulose [132-133], l'éthyle de cellulose [134-135], l'hydroxyle d'éthyle de cellulose [136] et l'hydroxyle propyle de cellulose [137].

1.6.8.2 Polymérisation radicalaire par les nitroxydes (NMP)

La polymérisation radicalaire par les nitroxydes est un processus basé sur la polymérisation par des radicaux libres et très stables [28]. Le TEMPO est l'un des radicaux nitroxydes les plus utilisés. Du fait de sa grande aptitude à réagir avec les radicaux carbonés, ce radical très stable a d'abord été utilisé comme agents de piégeage [138], avant d'être valorisés en PRC.

Le caractère stable du radical vient du fait qu'il ne peut pas réagir sur lui-même, mais uniquement sur les radicaux en croissance (Figure 1-26).

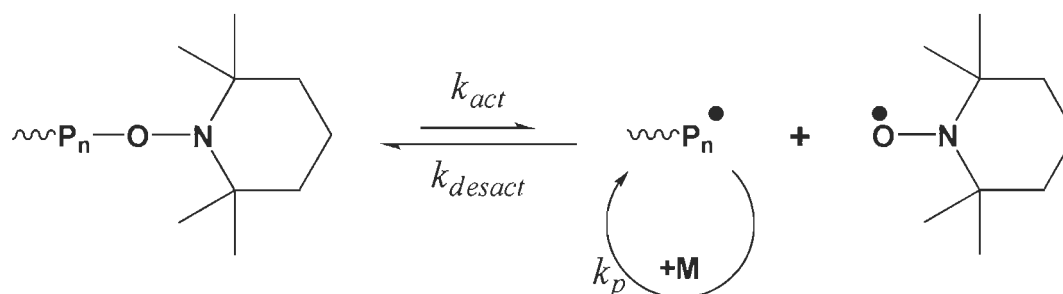


Figure 1-26 Équilibre entre espèce dormante et active en NMP

Il existe de nombreuses radicaux nitroxydes pouvant être utilisés en PRC, mais le choix du nitroxyde est dicté par les monomères à polymériser (Figure 1-27) [139].

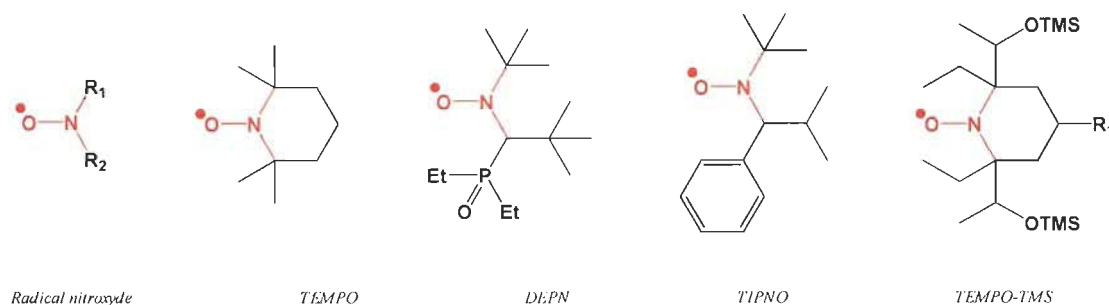


Figure 1-27 Radicaux nitroxydes couramment utilisés en NMP

Dans le cas de l'application de cette méthode au substrat cellulosique, peu d'études ont été effectuées. Daly et al. [116], ont étudié le greffage du polystyrène sur l'hydroxyle propyle cellulose avec l'utilisation du TEMPO comme radical persistant et ils ont constaté une augmentation au niveau de la longueur des chaînes polymérisées avec le temps. Cependant, ce greffage a été limité à un seul type de monomère (styrène) et nécessitait l'utilisation de températures élevées (Figure 1-28).

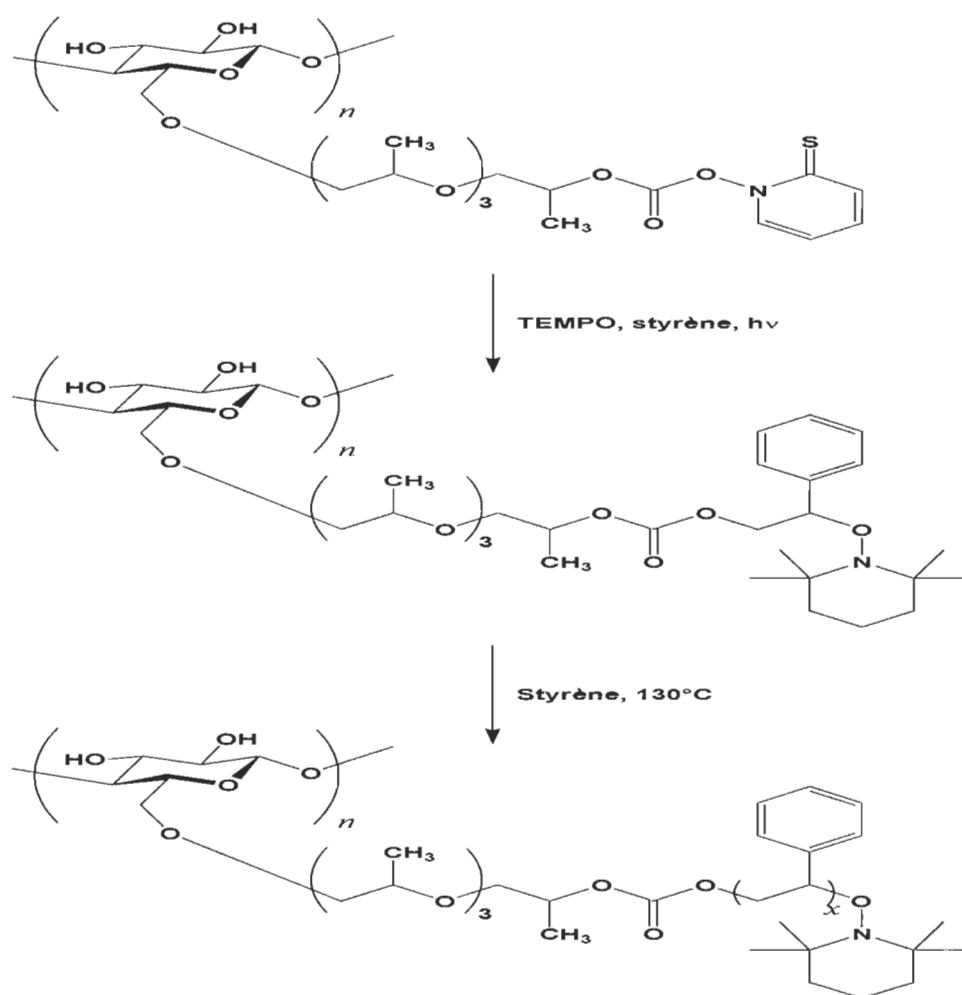


Figure 1-28 Greffage du PS à partir d'hydroxyle propyle de cellulose

Une des principales limitations de cette méthode vient du fait qu'on connaît seulement un nombre limité de couples monomères/nitroxydes qui permettent un bon contrôle de la

polymérisation. Au niveau industriel, la NMP est utilisée principalement pour la synthèse de monomères styréniques et acryliques avec des nitroxydes dérivés du DEPN [116].

1.6.8.3 Polymérisation par transfert réversibles (RAFT)

Dans le processus RAFT, le piégeage réversible radicalaire est assuré par des réactions de transfert en utilisant des composés dithioester ($S=C(Z) S-R$) [95]. Il suffit donc simplement d'ajouter un agent de transfert (bien choisi) à un système de polymérisation radicalaire conventionnel (PR) pour obtenir un contrôle de la polymérisation. En théorie, RAFT peut se faire dans les mêmes conditions que pour la PR : l'amorçage se faisant par un amorceur de PR classique et ensuite l'agent de transfert intervient pour contrôler la polymérisation.

Les agents contrôlant la polymérisation en RAFT possède la structure commune (Figure 1-29) avec au centre un atome de carbone lié à deux soufres dont un par une double liaison, un groupe Z qui permet de le stabiliser sous sa forme radicalaire, et un groupe R partant.

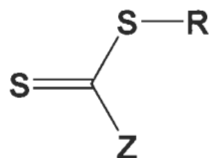


Figure 1-29 Structure générale de l'agent de contrôle de RAFT

Cet agent de transfert contrôle la polymérisation tel que présenté sur le schéma de la figure 1-30. Le groupe dithiocarboxylate peut s'échanger d'une chaîne active en croissance à une autre pour la désactiver, ou il peut piéger deux chaînes actives simultanément pour former un macroradical stable. La scission de ce macroradical stable pour activer une chaîne est la fragmentation.

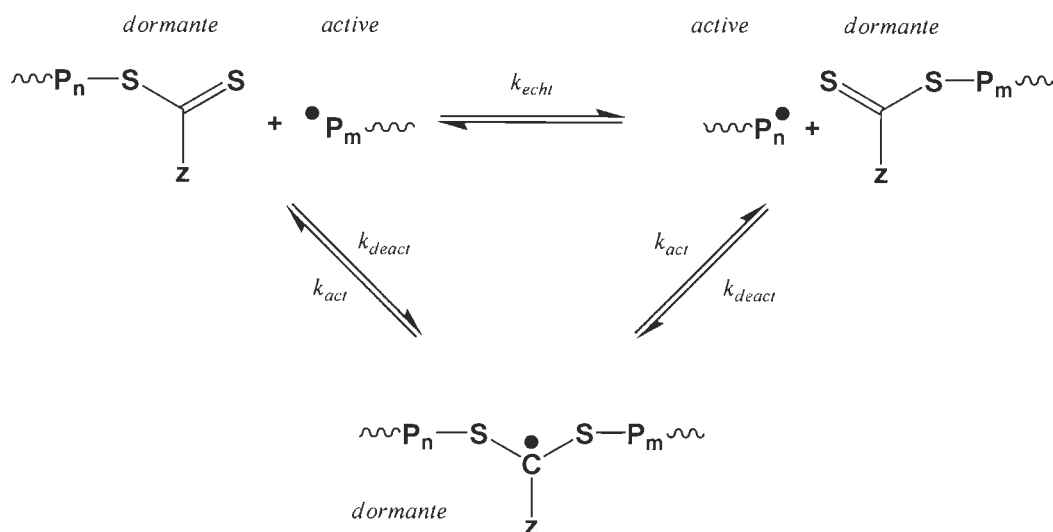


Figure 1-30 Équilibre entre espèce active et dormante en polymérisation contrôlée par RAFT.

Le groupe Z de l'agent de contrôle est présent pour gouverner l'activité et la stabilité de la double liaison C=S régissant sa vitesse d'addition sur la chaîne active. Un grand nombre de groupes Z peuvent être utilisés comme illustrés à la figure 1-31, où ils sont classés par vitesse d'addition décroissante.

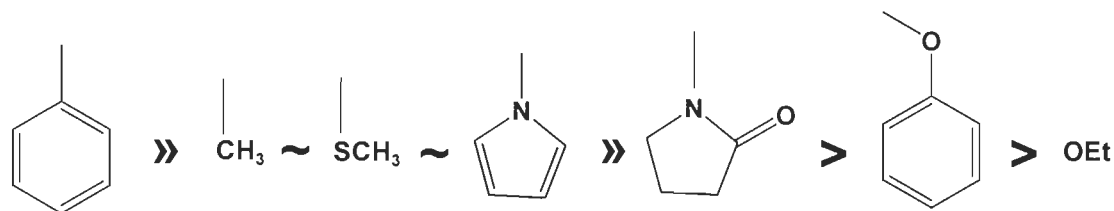


Figure 1-31 Groupes «Z» classés par vitesse d'addition décroissante

Les groupes Z de types benzyles permettent le contrôle de la polymérisation du styrène ou du MMA, mais pas celle des acrylates ou des vinyles esters. Au contraire, les groupes du types O-R sont efficaces pour les vinyles esters mais pas pour les styréniques. Il faut donc adapter le groupe stabilisant Z aux monomères que l'on veut polymériser.

Dans le cas du greffage par RAFT sur le substrat cellulosique, peu d'études ont été effectuées. Stenzel et al. [140-141], ont réussi à polymériser le styrène à partir d'hydroxyle propyl méthylcellulose (HPC) (Figure 1-32).

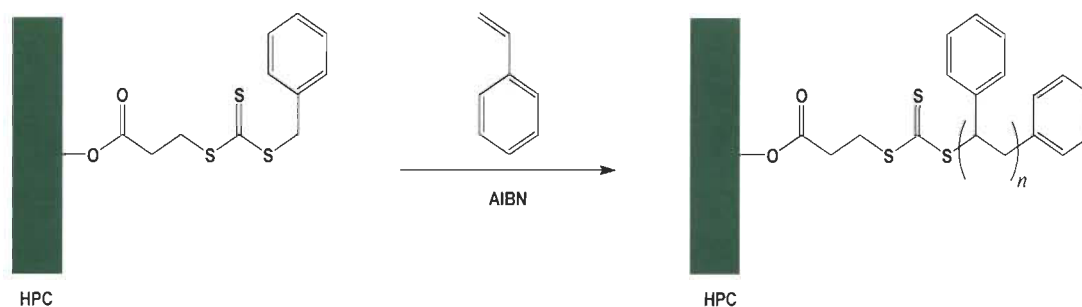


Figure 1-32 Polymérisation du styrène à partir d'HPC par la technique RAFT

Perrier et al. [142] ont également étudié la polymérisation du styrène ainsi que le diméthylamino éthyle méthacrylate [143-144]. Les deux études ont montré une amélioration au niveau des propriétés hydrophobes et antimicrobiennes respectivement.

La PRC par RAFT est une méthode facile à mettre en oeuvre à conditions de bien choisir son agent de transfert. L'inconvénient de cette méthode est la présence de soufre sur l'agent de transfert, qui peut être responsable de coloration et de fortes odeurs.

1.6.9 Modification de polysaccharides par Click Chemistry

La réaction de Click-Chemistry a également été utilisée pour fonctionnaliser les polysaccharides. Les matériaux obtenus sont retrouvés dans des domaines variés en particulier la chimie des matériaux. Son principe et ses applications aux polysaccharides feront l'objet du chapitre 2.

1.6.10 Conclusion

La cellulose est d'origine, un matériel hydrophile rendant difficile sa compatibilité avec les liquides organiques, les molécules et les matrices hydrophobes. Cependant, la réacti-

Le caractère hydrophile des groupements hydroxyles de la cellulose peut être avantageusement exploitée pour syntoniser les propriétés de surface des nanocelluloses. Plusieurs stratégies, y compris des couplages physiques et chimiques ont été proposées dans la littérature pour hydrophobiser ces nanocelluloses. Elles permettent d'élargir la gamme des milieux liquides dans lesquels ces nanocelluloses peuvent être suspendu, mais aussi les matrices polymères qui peuvent être en association avec ces nanocelluloses, pour la mise en œuvre des matériaux composites. Les modifications chimiques les plus communes dans la littérature sont schématisées dans la figure 1-33 [145].

Ce premier chapitre a été consacré à l'étude bibliographique du matériel cellulosique, sa structure, sa réactivité ainsi que sa modification chimique. Les différents types de nanocelluloses ont ensuite été décrits ainsi qu'un bref aperçu des différentes méthodes de greffage déjà citées dans la littérature.

Dans le cadre de notre projet de recherche de modification des nanocelluloses en plus des réactions d'amidation et d'estérification, nous regardons plus particulièrement une nouvelle méthode de greffage basée sur la réaction de cycloaddition entre un alcyne et un azoture. Cette réaction est connue sous le nom de «Click-Chemistry».

Le prochain chapitre concernera l'étude de la réaction de greffage par la Click-Chemistry en détaillant plus particulièrement l'application de cette méthode pour les polysaccharides.

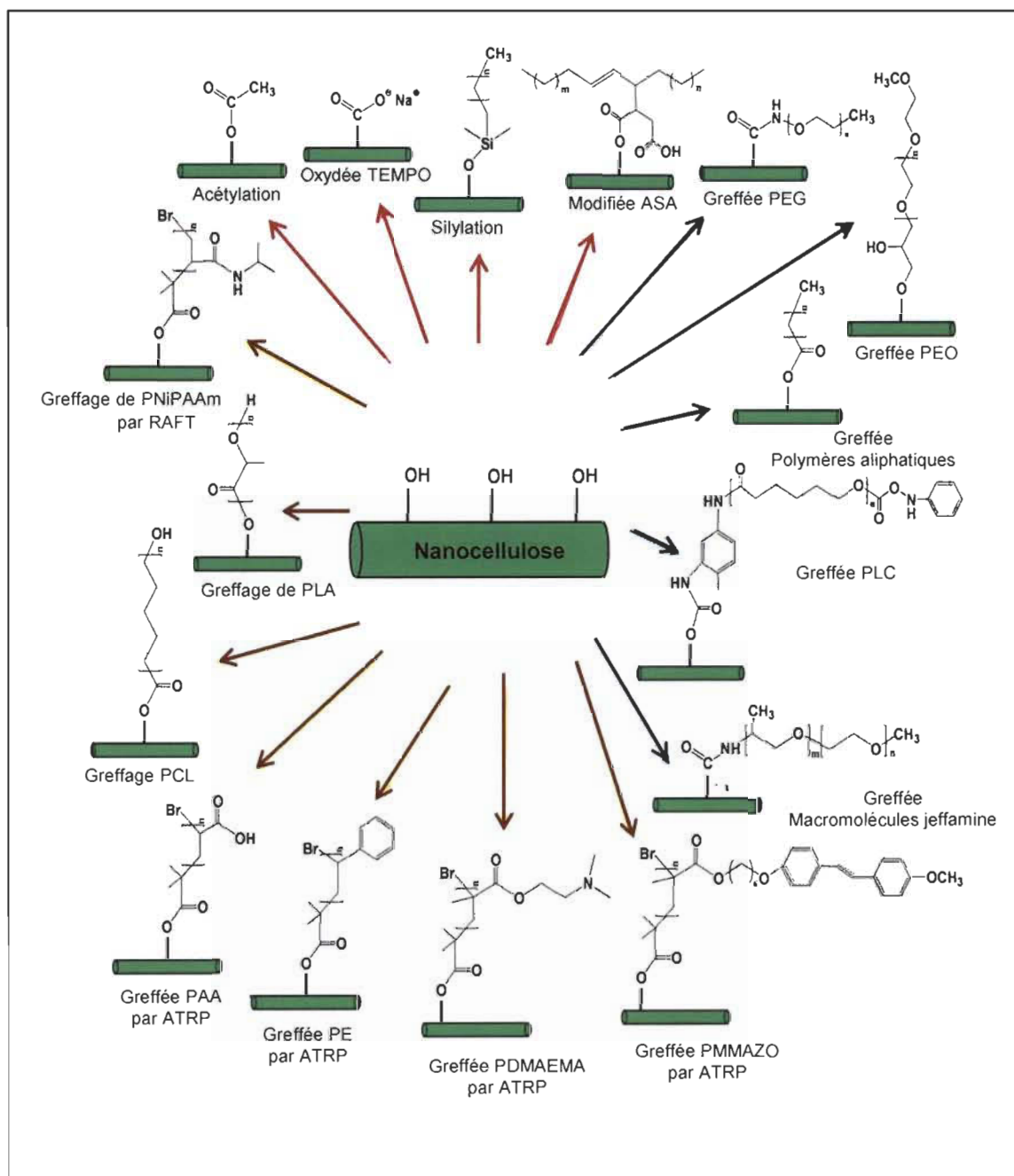


Figure 1-33 Modifications chimiques des nanocelluloses.

CHAPITRE 2 : CLICK-CHEMISTRY

2.1 Généralités

La recherche de réactions chimiques à la fois modulables et efficaces a longtemps fait partie des priorités de la communauté scientifique.

Depuis 2001, Sharpless et al. [146] ont introduit le concept de la «click chemistry», ayant pour objectif de développer une large gamme de blocs sélectifs, modulables et facilement assemblables pour un vaste champ d'applications. Ce concept original, s'appliquant à des réactions rapides, efficaces, sélectives et polyvalentes [147], a permis de nouvelles opportunités, en particulier dans la création de nouveaux matériaux composites.

La notion de «Click-Chemistry» englobe plusieurs types de réactions chimiques :

- ✓ Les cycloadditions, en particulier les réactions de cycloaddition 1,3-dipolaires, mais aussi les réactions du type Diels-Alder.
- ✓ Les réactions nucléophiles d'ouverture de cycles, et en particulier les hétérocycles tendus tels que les époxydes, les aziridines, les sulfates cycliques, les sulfamides cycliques, les ions aziridium et les ions episulfonium.
- ✓ La chimie des carbonyles, de type "non-aldol" (formation d'urée, de thiourée, d'hétérocycles aromatiques, d'éthers d'oximes, d'hydrazones et d'amides).

- ✓ Les réactions d'addition sur des liaisons multiples carbone-carbone, en particulier les réactions d'oxydation telles que l'époxydation, la dihydroxylation, l'aziridination, mais aussi certaines réactions d'addition de Michaël.

Cependant, ces dernières réactions ont rapidement été éclipsées par la cycloaddition 1,3-dipolaire entre un alcyne et un azoture, simultanément découverte en 2002 par les équipes de Meldal et Sharpless [148,149]. Sa simplicité et sa fiabilité en font rapidement «*la crème de la crème*» des réactions de Click Chemistry. Ainsi, les recherches en click chemistry de ces dernières années sont principalement consacrées à cette dernière réaction, qui concentre la grande majorité des publications sur le sujet. Elle est si efficace qu'elle est désormais devenue un outil incontournable aussi bien pour les biologistes que pour les organiciens ou les chimistes des matériaux, faisant de la Click Chemistry une véritable «philosophie».

La cycloaddition 1,3-dipolaire entre un alcyne terminal et un azoture, est donc la réaction la plus populaire du «click chemistry». Ses principales applications, liées à la fonction 1,2,3-triazole générée, concernent la bioconjugaison [150,151], les sciences de la matière et des polymères [148,149], et la découverte de nouveaux médicaments [14]. Ce type de réaction a été largement utilisé dans la synthèse de polymères fonctionnels, de nouveaux monomères, des macromonomères et des copolymères à blocs [152-153].

Comme cette méthode est très efficace et propre pour l'environnement [139], nous avons décidé de l'utiliser dans notre travail. Ce nouveau concept permet d'élargir considérablement la diversité des structures des polysaccharides parce que cette méthode peut produire des composés qui ne sont pas accessibles via l'éthérification, l'estérification, et les réactions les plus couramment appliquées [154-155]. Selon Sharpless et al. [144] l'objectif initial du click chemistry était de développer une nouvelle approche en synthèse organique visant à construire des molécules de manière simple et rapide à partir de petites unités via des liaisons hétéroatomiques (C-X-C). Pour cela, ils ont défini un en-

semble de critères stricts que doit remplir une réaction pour être utilisée dans ce contexte. Une «click-réaction» doit donner de très bons rendements à partir d'une grande variété de molécules de départ, être simple à mettre en œuvre et facile à purifier [147]. Elle ne doit être ni sensible aux conditions de réaction (insensible à l'oxygène et à l'eau), ni aux conditions physiologiques. Elle doit également être stéréospécifique. Elle ne doit générer que des sous-produits inoffensifs pouvant être éliminés par des méthodes non chromatographiques comme la recristallisation. Enfin, ce type de réaction se fait sans solvant ou utilise des solvants inoffensifs ou facilement éliminables (Figure 2-1).

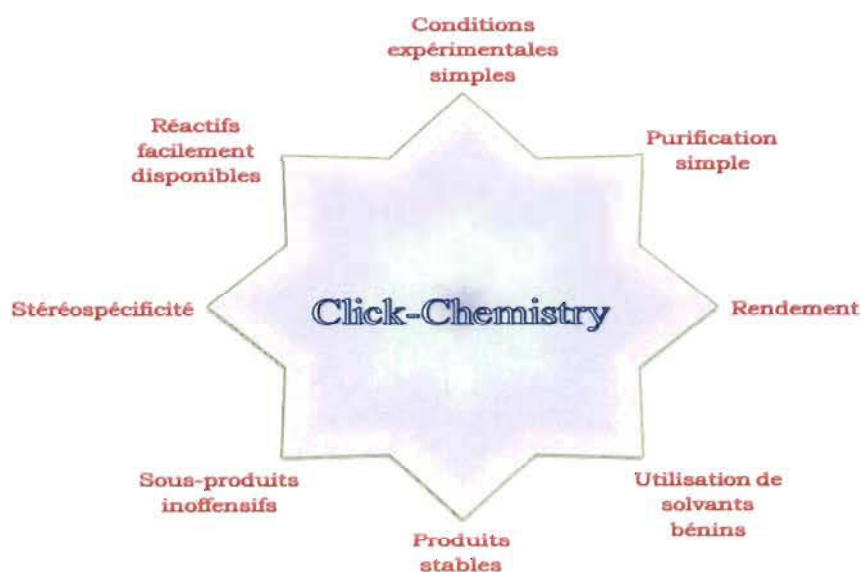


Figure 2-1 Critères définissant une réaction de «Click Chemistry».

Pour ce type de réaction, les azotures et les alcynes se sont révélés être des groupes fonctionnels stables pour une large gamme de conditions réactionnelles. Un dérivé triazolique peut être ainsi obtenu facilement dans des conditions douces. Toutefois, probablement en raison de la mauvaise réputation des dérivés azidés à hautes températures [147], les chimistes se sont détournés de ce groupement organique et n'ont que peu exploité ses potentialités jusqu'à une période récente. C'est avec la découverte simultanée en 2002 de Sharpless et coll. [144] et de Meldal et coll. [150] sur l'utilisation du cuivre au degré

d'oxydation (I) comme catalyseur de cette cycloaddition-1,3, que le potentiel de cette réaction s'est considérablement développé.

✓ *Évolution de la cycloaddition*

La cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen est une réaction entre un dipolarophile (alcène, alcyne, carbonyle, nitrile) et un composé 1,3-dipolaire (azoture, oxyde de nitrile, diazo-alcane) qui conduit à la formation d'un hétérocycle à cinq atomes (Figure 2-2) [156].

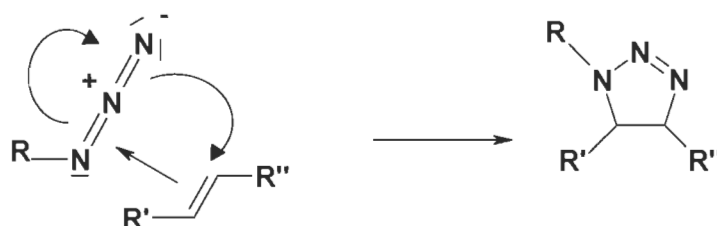


Figure 2-2 Mécanisme de la cycloaddition de Huisgen

Cette réaction, initialement découverte par Michael à la fin du 19^{ème} siècle puis développée par Huisgen à partir de 1963, requiert des températures élevées et n'est généralement pas stéréospécifique. En particulier, la cycloaddition (2+3) entre un azoture et un alcyne conduit à un mélange d'isomères 1,4 et 1,5 du cycle triazole (Figure 2-3) [156-157].

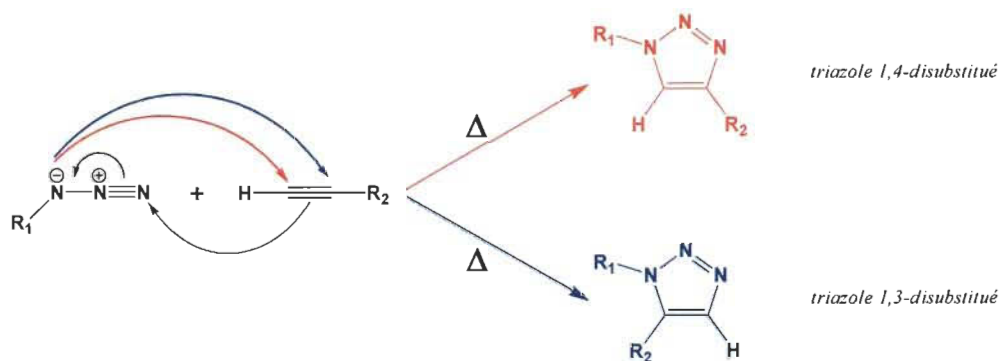


Figure 2-3 Réaction classique de cycloaddition, par voie thermique

Après son identification comme réaction-type de click chemistry en 2001 [146], la cycloaddition 1,3-dipolaire thermiquement activée est utilisée en 2002 par Sharpless et al. pour synthétiser des composés tétrazoles, à partir de fonctions azoture et nitrile (Figure 2-4) [158-159].

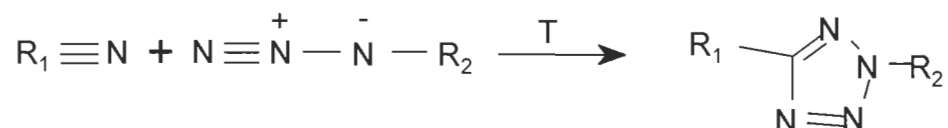


Figure 2-4 Formation d'un composé tétrazole par cycloaddition

La même année, Meldal et al. utilisent des sels de cuivre (I) pour catalyser la réaction de cycloaddition azoture/alcyne [148], permettant la synthèse à température ambiante de composés 1,2,3-triazoles substitués (1,4) régio-sélectifs : la CuAAC (Cu (I) - catalysé par un azoture d'alkyle (1,3-dipolaire cycloaddition) est née.

Cette réaction est développée en parallèle par Sharpless et al. qui proposent rapidement un premier mécanisme de catalyse (Figure 2-5) [149].

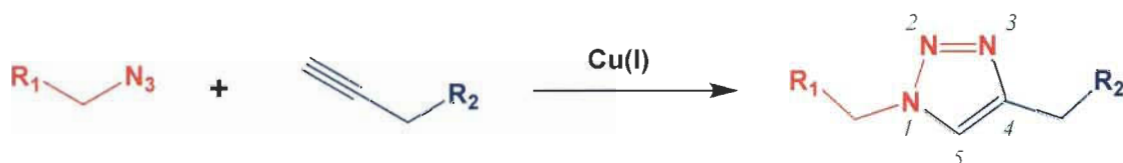
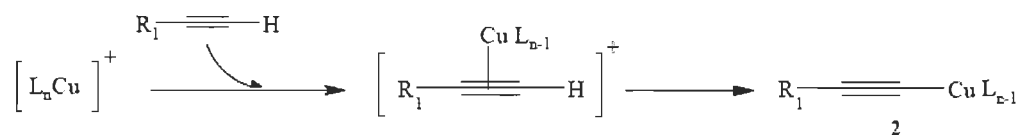


Figure 2-5 Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire en présence du cuivre

✓ *Le cuivre, principal acteur de la click-chemistry*

Le mécanisme comprend cinq étapes (Figure 2-6) [153] :

- Étape A : L'alcyne (1) forme un complexe avec le cuivre nommé "Cu-acétylure" (2) de la manière suivante :



- Étape B : L'atome de cuivre active la fonction azoture, qui se substitue à un ligand pour former l'intermédiaire (3).
- Étape C : Les deux parties réactives peuvent alors se présenter face à face, rendant possible l'attaque du carbone-2 de l'acétylure sur l'azote-3 de l'azoture pour donner le métallacycle à 6 chaînons (4), avec le Cu (III).

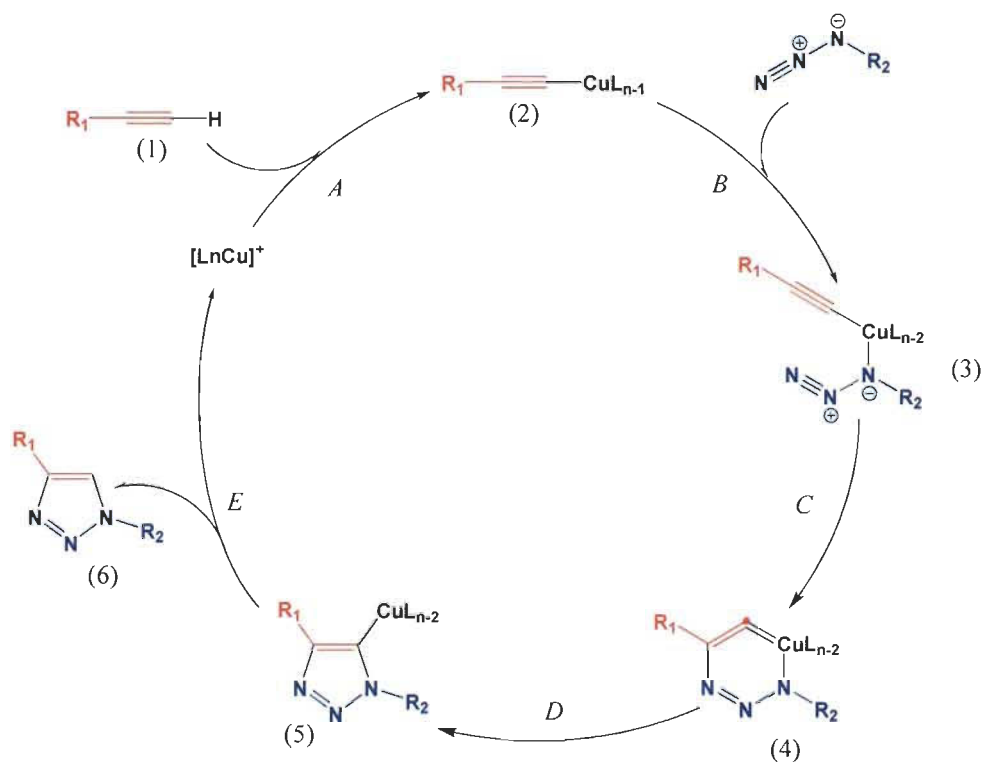


Figure 2-6 Mécanisme de 1,3-cycloaddition catalysée par le Cu (I)

- Étape D : La contraction du métallacycle (4) conduit au dérivé cuivre-triazole (5).
- Étape E : Enfin, la protonation du dérivé cuivre-triazole permet d'isoler le composé triazolé 1,4-disubstitué (6) souhaité et de régénérer le catalyseur cuivre.

✓ *Principaux systèmes catalytiques*

Il existe plusieurs méthodes permettant d'obtenir des ions Cu (I) dans le mélange réactionnel. La plus évidente consiste à additionner des sels de Cu (I) à la solution de réactifs. L'utilisation d'une base est alors nécessaire, surtout en milieu organique, afin de faciliter la formation du complexe Cu-acétylure, mais aussi de limiter la formation de sous-produits. De plus, un excès de base permet d'améliorer le rendement de la réaction, en limitant la dégradation des ions Cu (I) par oxydation [160]. Une autre voie d'obtention du catalyseur, l'une des plus employées car elle ne nécessite pas l'addition d'une base, consiste en la génération in-situ de Cu (I) par réduction de sels de Cu (II) en présence d'un agent réducteur, généralement l'ascorbate de sodium [161]. Cette réaction est plus souvent réalisée dans un mélange eau-alcool, même si des co-solvants organiques (DMSO, THF, DMF) sont également envisageables [160, 162, 163, 164]. Enfin, les ions Cu (I) peuvent également être obtenus par oxydation du cuivre métallique, sous forme de copeaux [161] ou de nanoparticules [165, 166]. La présence de cuivre sous forme solide permet de faciliter la purification du produit. Le prix élevé des nanopoudres de cuivre limite cependant leur application [160].

Le tableau 2-1 résume les principaux systèmes [catalyseur-solvant] cités dans la majorité des publications de click chemistry. Meldal et al. ont par ailleurs établi la liste exhaustive des sources de Cu (I) utilisées entre 2001 et 2008, ainsi que les conditions expérimentales associées [167].

Tableau 2-1 Principaux systèmes catalyseurs-solvant de la Click-Chemistry

Degré d'oxydation initial	Catalyseurs	Agent réducteur ou oxydant	Bases additionnelles	Solvants
Cu^{I}	Cu (I)	Aucun	Triméthylamine	DMF
			2,6-lutidine	THF
	CuBr		DIPEA	Toluène
	Cu(PPh ₃) ₉ Br		PMDETA	MeCN
Cu^{II}	CuSO ₄ · 5H ₂ O	Absorbate de sodium	Aucune	1 :1 H ₂ O : t-BuOH
				1 :1 H ₂ O : t-EtOH
Cu^{0}	Cuivre métal	Sel d'ammonium	Aucune	1 :2 H ₂ O : t-BuOH

✓ *Influence du solvant*

La "Click-Chemistry" peut fonctionner avec une grande variété de solvants, polaires ou apolaires quelle que soit l'origine des sels de Cu (I). Le mélange tertibutanol/eau est le plus couramment rencontré, mais on trouve également d'autres solvants (seuls ou en mélange avec de l'eau) tels que toluène, tétrahydrofurane, N, N-diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, acétone, chloroforme, acétonitrile, ou encore l'eau seule. Plusieurs études montrent que l'eau joue un rôle important au cours de cette réaction.

Les «click-réactions» peuvent fonctionner dans l'eau, même lorsqu'un ou plusieurs réactifs ou produits apparaissent insolubles dans ce milieu [168].

2.2 Applications de la Click-Chemistry

Dès sa découverte en 2002, « la click chemistry » a trouvé ses applications dans différents domaines tels que la pharmacie et la médecine [168,169]. Cette grande affinité entre cette réaction et les sciences du vivant a également des répercussions dans le domaine des polymères, conduisant à la construction de biomatériaux d'architectures et d'applications diverses : polymères bioconjugués, hydrogels biocompatibles, objets colloïdaux pour la vectorisation, surfaces fonctionnelles pour biocapteurs et composés pour la micro-fluidique [170]. Cette réaction permet également d'obtenir de nouveaux matériaux à base de cycles triazoles, qui possèdent des propriétés spécifiques telles que l'adhésion aux métaux. Ainsi, Sharpless et al. ont breveté la synthèse de réseaux polytriazoles réticulés par CuAAC, formant des revêtements ou colles polymères aux bonnes propriétés adhésives sur surface métallique [171]. Dans le cas des matériaux à base de polysaccharides, Un grand nombre de revues recense déjà les nombreux articles utilisant cette réaction de Click Chemistry. Cependant, seuls huit catégories de ces matériaux ont été identifiées comme ayant été impactées par cette réaction (Tableau 2-2) qui sont, cellulose, dextrane, chitosan, amidon, guar, hyaluronane, (1-3)- β -D-glucane et glycane.

Tableau 2-2 Principales modifications de la Click-Chemistry

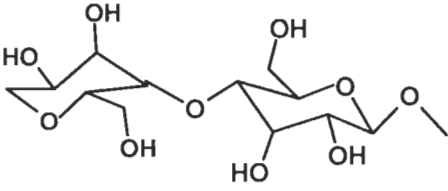
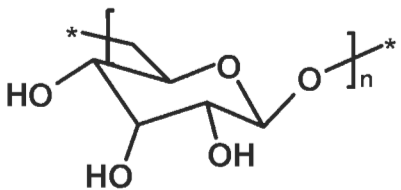
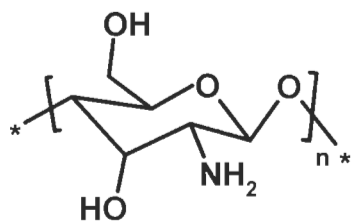
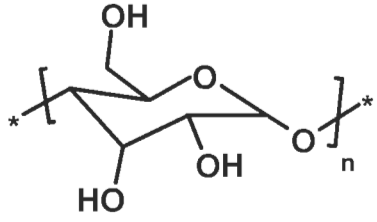
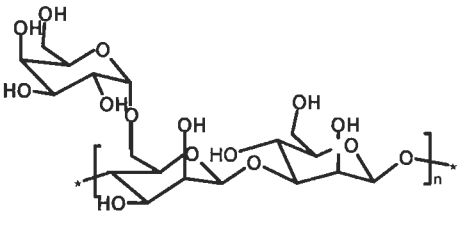
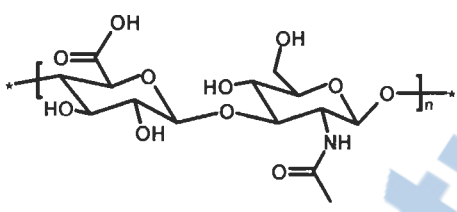
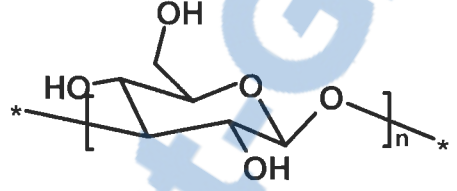
Polysaccharides		Modification par Click Chemistry	Régiosélectivité	Références
Cellulose		Azidation (C6)	Oui	[150]
		Azidation	Non	[172]
		Estérification (C6)	Oui	[147]
		Amination (C6)	Oui	[173]
		Amination (C6)	Oui	[174]
		Propargylation (C3)	Oui	[175]

Tableau 2-2 Suite

Dextran		Estérfication (C3)	Oui	[176]
		Estérfication (C2)	Oui	[177]
		Amination	Oui	[178]
		Estérfication (C3)	Oui	[179]
Chitosane		Azidation (C6, C2)	Oui	[180]
		Estérfication (C6)	Oui	[181]
		Amidation (C2)	Oui	[182]
Polysaccharides		Modification par click Chemistry	Régiosélectivité	Références
Amidon		Azidation	Non	[183]
		Propargylation	Non	[184]

Guar		Propargylation	Non	[185]
Hyaluronan		Amidation (C6)	Oui	[186]
		amination	Oui	[187]
Gly-	Glycanes	Propargylation	Oui	[188]
(1-3) β -D-glucan		Azidation (C6)	Oui	[189]

✓ Régiosélectivité de la Click Chemistry vis-à-vis les polysaccharides

Étant donné que les polysaccharides possèdent plusieurs sites réactifs, (Hydroxyle/amines), une fonctionnalisation bien définie de ces fonctions est une étape préliminaire vis-à-vis la click chemistry. Plusieurs essais ont été effectués avec une tendance asymptotique vers une fonctionnalisation régiosélective. Hopf et al. décrivent une étherification de l'amidon par l'hydroxyde de sodium et le bromure de propargyl [184]. La deuxième étape était la réaction de click avec l'azoture de benzyle pour produire la dérivée de l'amidon (Figure 2-7) [184].

Ainsi, ils ont établi un ordre de réactivité, qui était $2 > 6 \gg 3$. Dans la même optique, Vasella et al. se sont intéressés à la réaction de cycloaddition pour synthétiser 2-azido-2-deoxycellulose à partir de chitosane et le trifluoromethanesulfonyl azide, ce dernier, convertit sélectivement les amines en azotures [180].

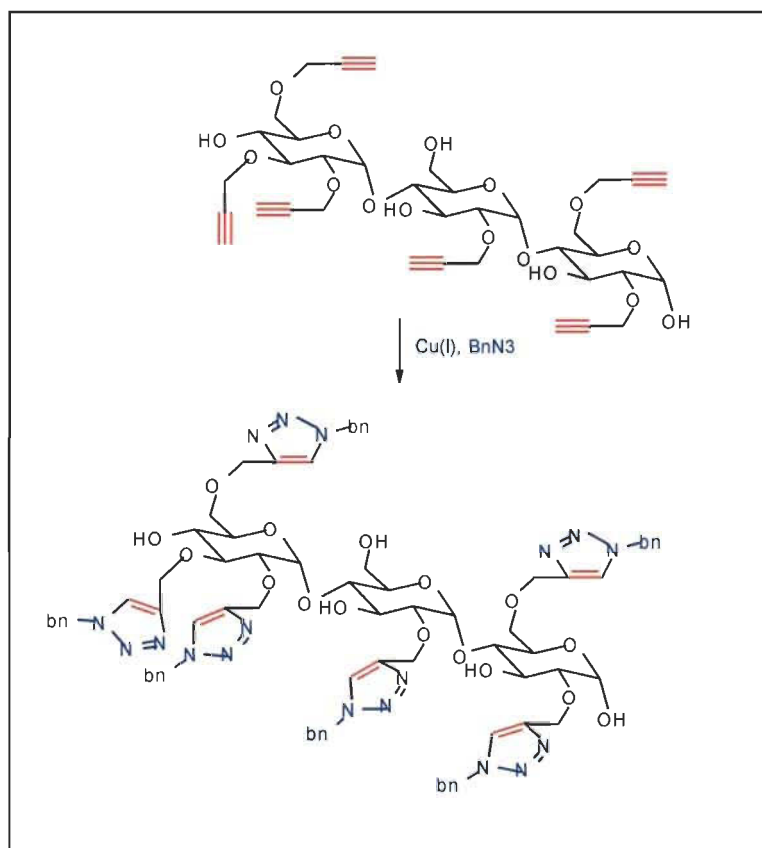


Figure 2-7 Réaction de click entre l'amidon propargylé et l'azoture de benzyle

Shinkai et al. ont travaillé également sur la régiosélectivité de la click [189]. Ils ont converti sélectivement l'alcool primaire en position 6 en fonction azide par activation avec le triphénylphosphine, et par la suite, ils ont introduit un bon groupe partant (généralement le brome), afin de réaliser l'azidation avec le sodium azide par une substitution nucléophile. Ainsi, cette approche permet d'élaborer (1-3)- β -D-glucan avec différentes dérivées (Figure 2-8).

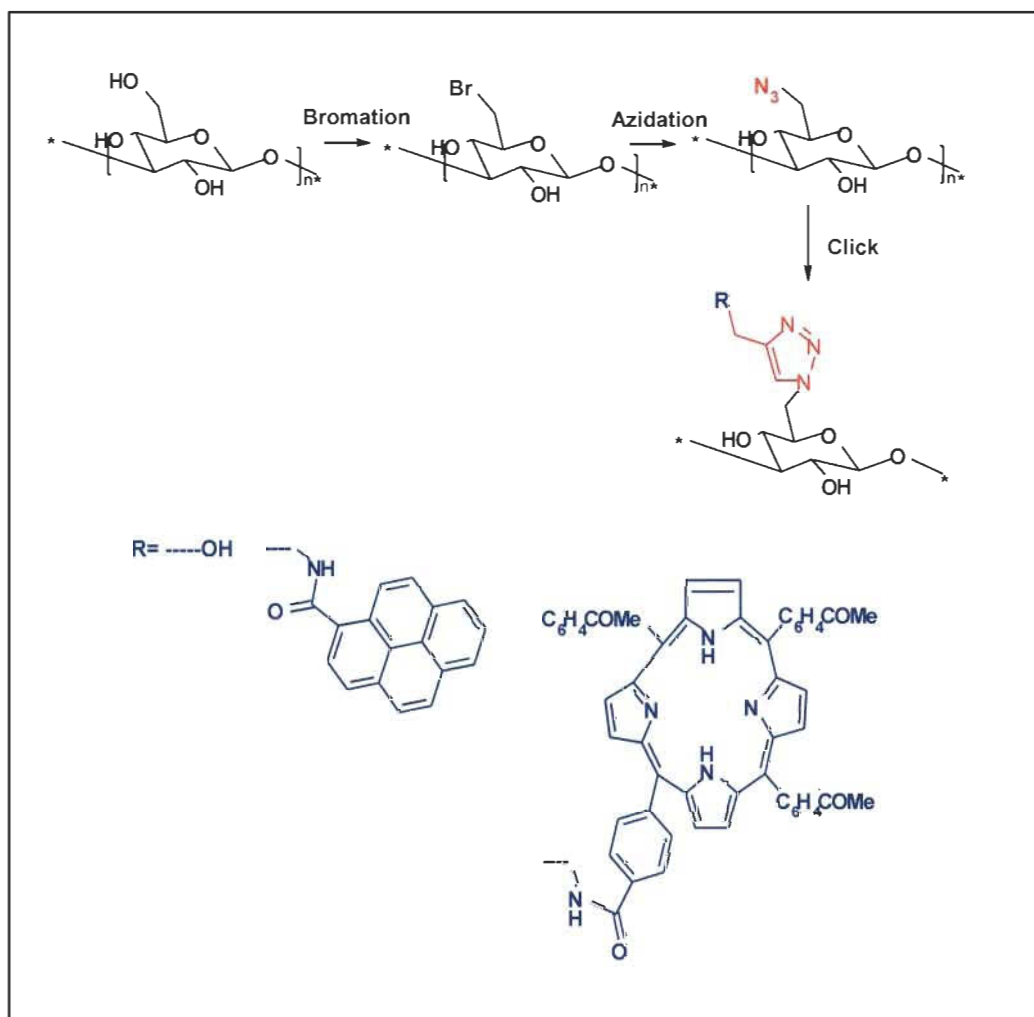


Figure 2-8 Modification de (1-3)-β-D-glucane par click chemistry

Dans le même contexte, Libert et al. [150]. ont introduit une fonction azide dans la cellulose par l'intermédiaire d'un composé tosylé, afin de pouvoir coupler la cellulose avec le propiolate de méthyle, 2-éthynylaniline et 3-éthynyl thiophène (Figure 2-9) [150]. L'objectif de la présente étude était l'hydrophobisation de la cellulose pour pouvoir la solubiliser dans des solvants organiques. Les dérivées triazolées ainsi formées sont solubles dans le DMSO et le DMF.

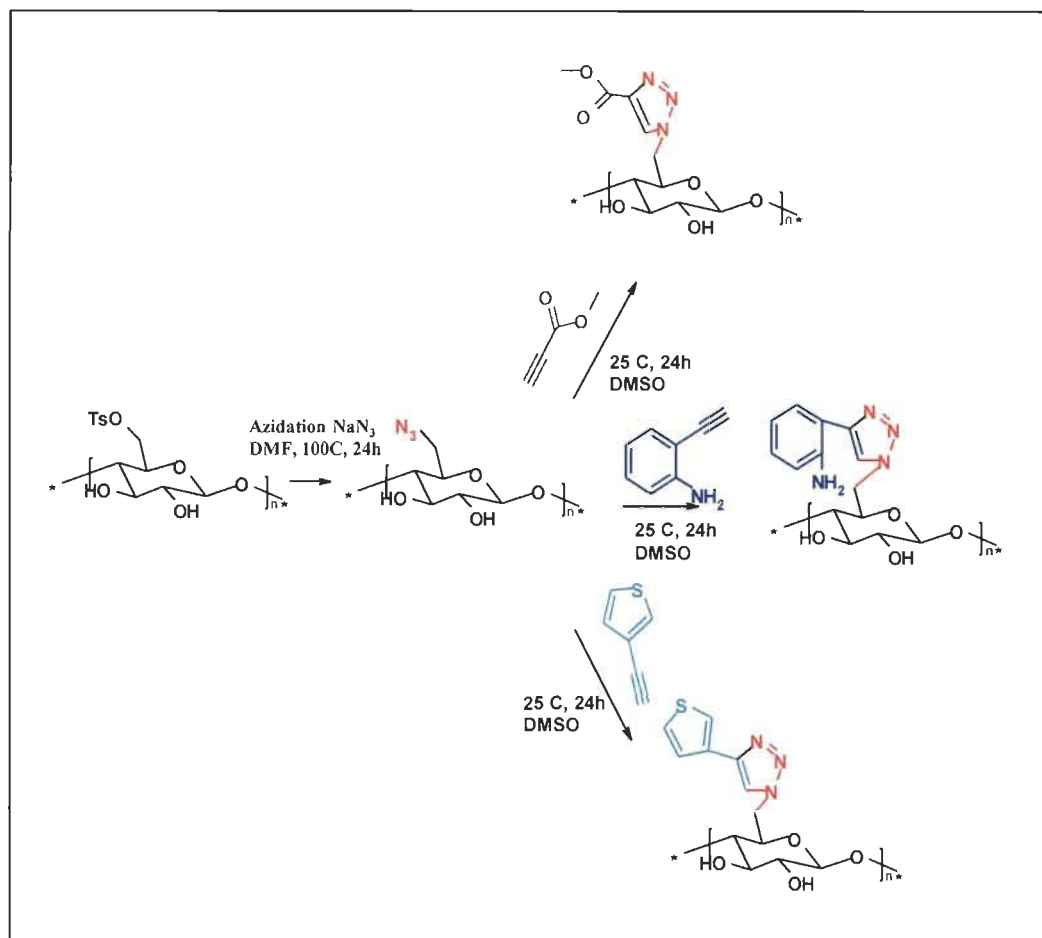


Figure 2-9 Préparation du 6-azido-6-deoxy cellulose et son couplage avec le propiolate de méthyle, le 2-éthynylaniline et le 3-éthynyl thiophène par click chemistry

Toujours avec la cellulose, Hafrén et al. [147]. ont développé une méthode permettant de coupler une molécule fluorescente (coumarine) avec la cellulose.

Ce couplage a été obtenu par combinaison d'une réaction d'estérification catalysée par un acide et une réaction de click chemistry. Dans cette étude, le couplage était également à la position C6 (Figure 2-10) [147].

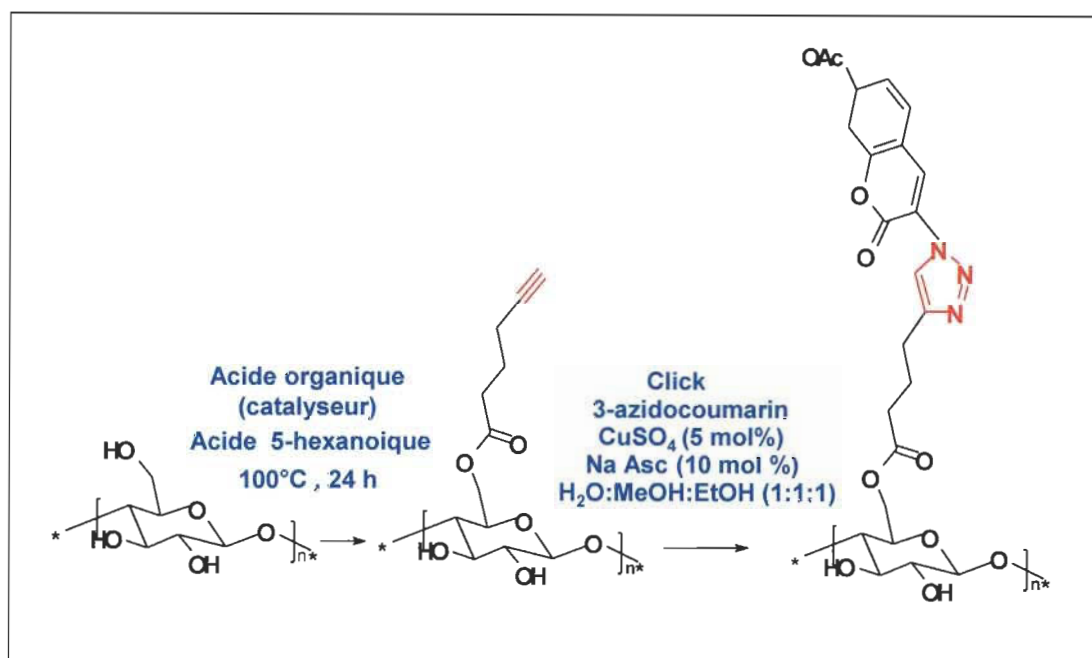


Figure 2-10 Couplage de la cellulose avec la coumarine

2.2.1 Applications de la Click Chemistry aux molécules dendrimères à base de polysaccharides

Parmi ces grands champs d'application, l'un des sujets les plus étudiés est le greffage de molécules dendrimères sur la cellulose. Cette étude a été réalisée par Thomas Heinze et al. [190]. Les produits ainsi obtenus ont été utilisés comme biomatériaux. Les premiers résultats ont été publiés en 2008 [190].

Dans cette approche, le propargyl-polyamidoamine (PAMAM) a été greffé à 6-azido-6-deoxycellulose par la réaction click dans un liquide ionique, (l'acétate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium) (EMImAc) pour favoriser la dissolution des composés (Figure 2-11) [190]. La réaction a été portée à la température de la pièce pendant 24 heures et catalysée par le sulfate de cuivre réduit par une solution d'ascorbate de sodium.

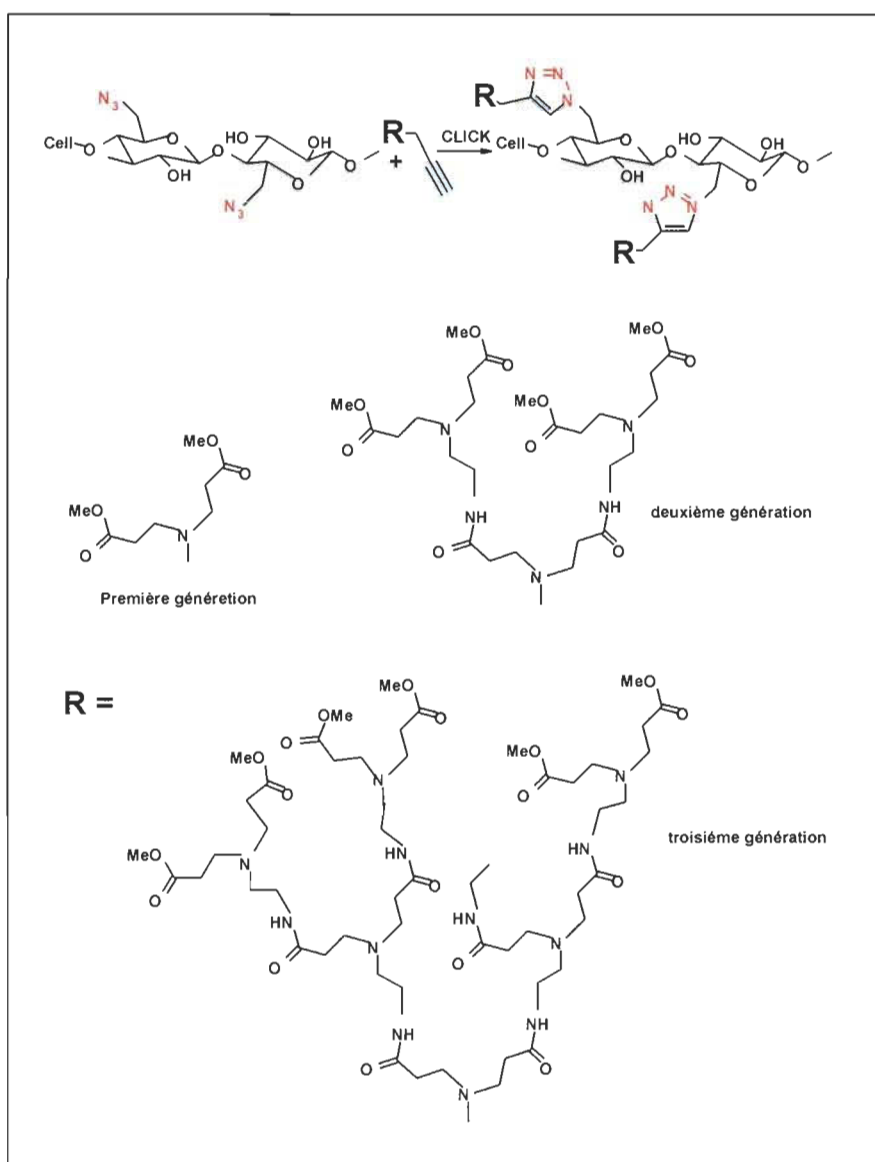


Figure 2-11 Synthèse de PAMAM-triazolo-cellulose dans un liquide ionique

De cette façon, il est possible de préparer la première, la deuxième et la troisième génération de PAMAM-triazolo-cellulose avec un degré de substitution de 0.6.

Un an plus tard, Heinze et ses collègues [191] ont réussi à synthétiser par carboxylation hétérogène un composé similaire soluble dans l'eau (Figure 2-12) [191].

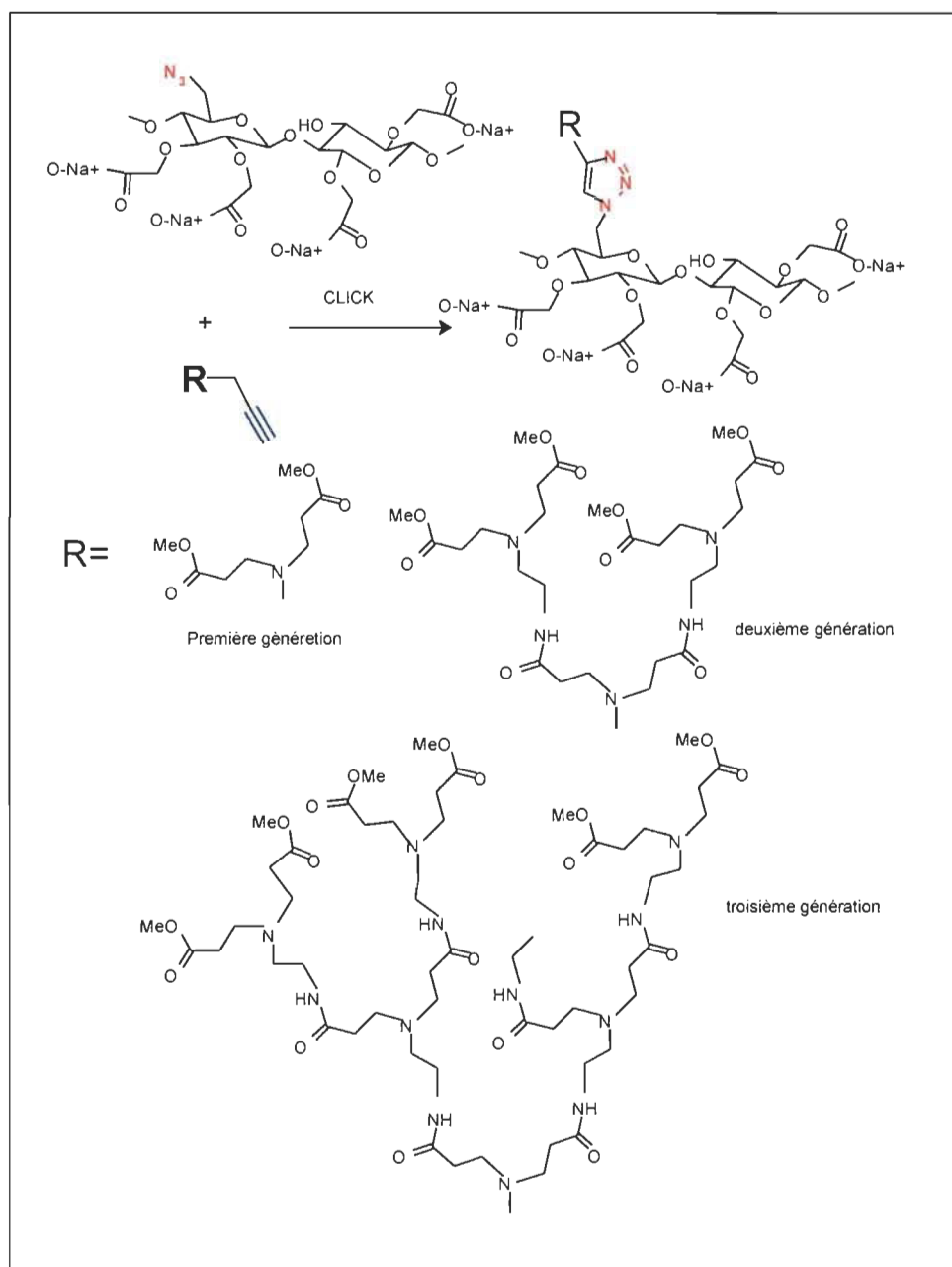


Figure 2-12 Synthèse de PAMAM-triazolo-cellulose dans l'eau

Au cours de cette année, la même équipe a développé une nouvelle structure différente des précédentes. Cette fois, c'est la position 3 de l'unité répétitive qui a été visée (Figure 2-13) [175].

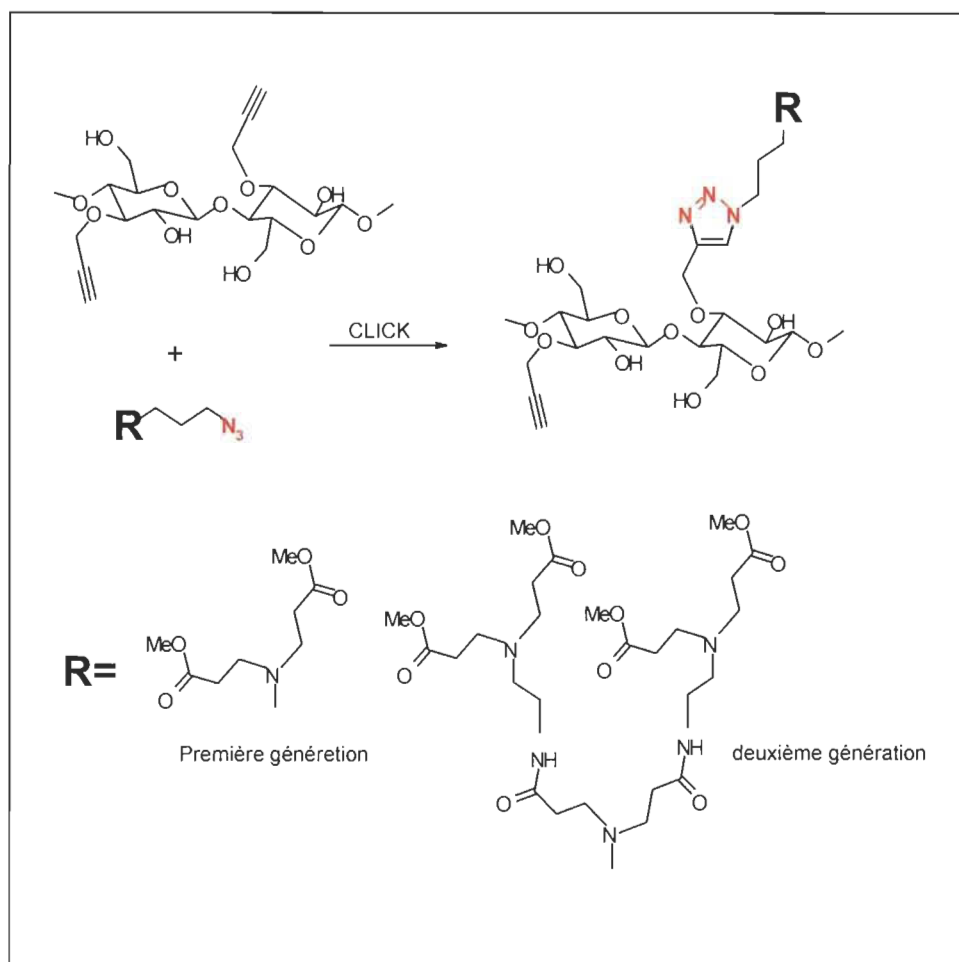


Figure 2-13 Synthèse de PAMAM-triazolo-cellulose par 3-O-propargyl cellulose

2.2.2 Applications de Click Chemistry pour la synthèse de gels à base de polysaccharides

Un autre domaine d'application de la Click Chemistry pour les polysaccharides est la formation de gel par réticulation. En 2009, Zhang et ses collègues ont publié la synthèse d'un gel composite ayant des propriétés intéressantes comme le gonflement et la résistance à la température [192]. Ce matériel est à base de la cellulose azidée couplée avec le polyacrylamide. Ces deux composés ont été synthétisés en deux étapes (Figure 2-14) [192].

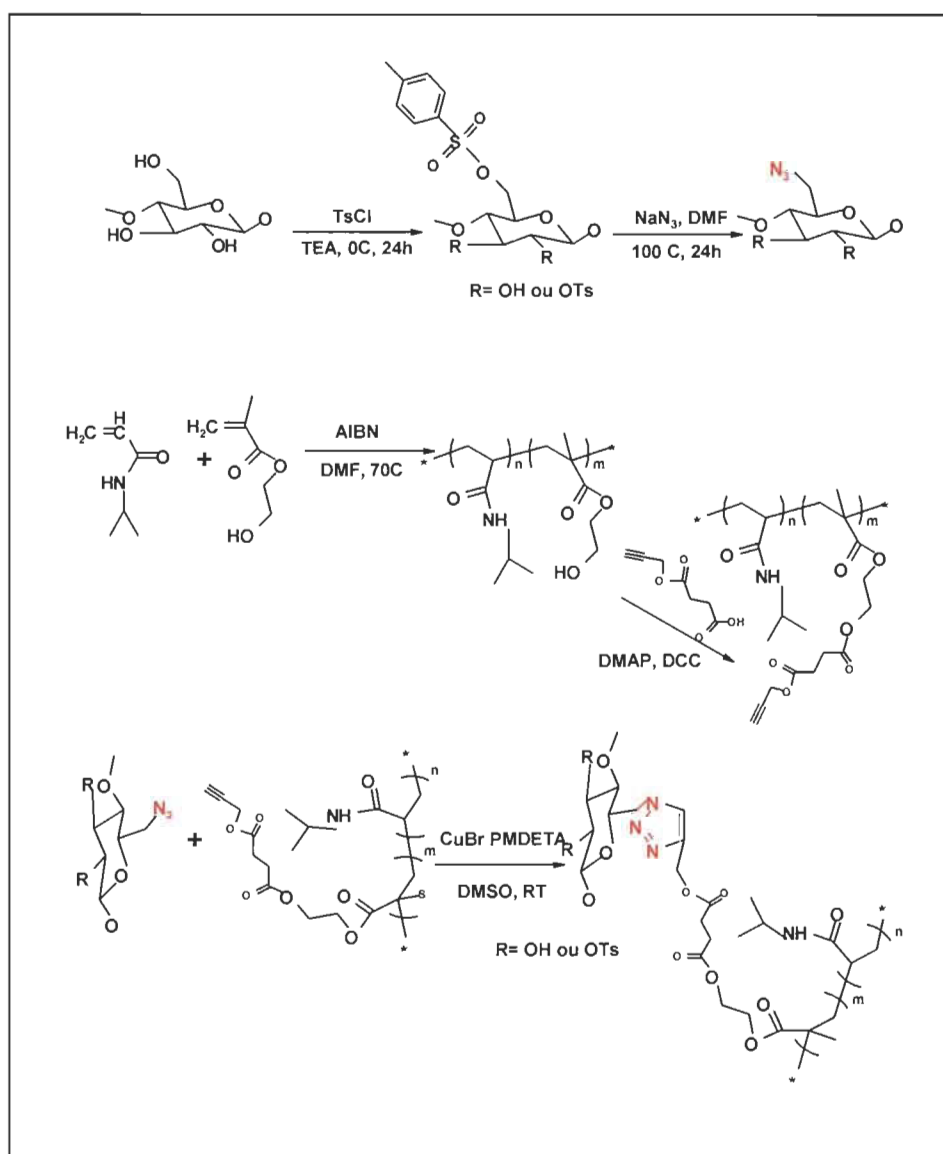


Figure 2-14 Synthèse d'un gel de cellulose et de polyacrylamide par click chemistry

En 2010, trois équipes de recherche ont publié leur travail sur la synthèse de nouveaux gels à partir de trois types de polysaccharides (chitosane, cellulose et gomme de guar) et des bras espaceurs pour réticuler ces polysaccharides. L'équipe de Zampano [193] ont utilisé des chaînes aliphatiques et aromatiques portant deux fonctions alcynes terminales pour réticuler le 6-deoxy-6-azido chitosane (Figure 2-15) [193].

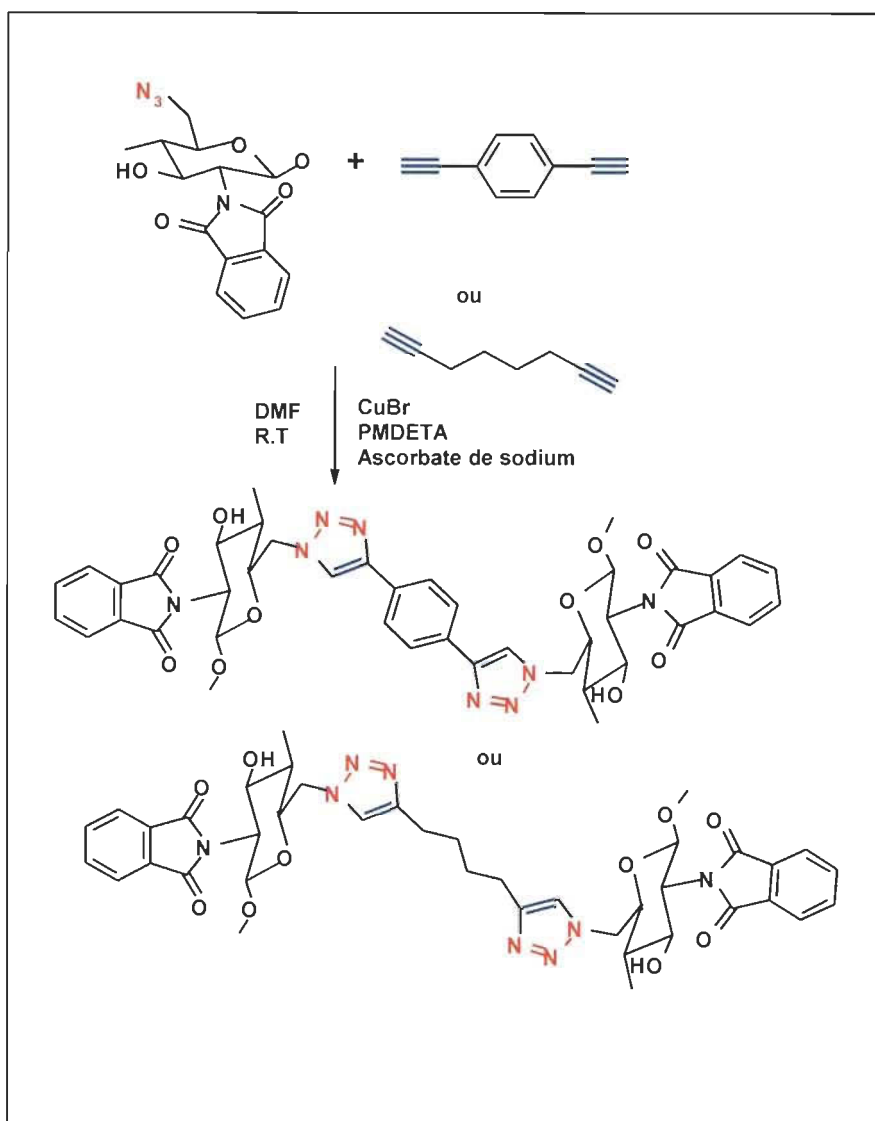


Figure 2-15 Synthèse d'un gel à base de chitosane par click-chemistry

Dans la même optique, l'équipe de Filpponen [174] ont décrit la formation de nanoplaquettes, nanomatériaux sous forme de gel synthétisé à partir de la cellulose nanocristalline (CNC). Initialement, les alcools primaires de la surface de CNC ont été sélectivement convertis en acides carboxyliques par l'oxydation TEMPO, dans l'étape suivante, le 11-azido-3,6,9-trioxaundecan-1-amine et le propargylamine ont été greffés à la surface des CNC oxydées par amidation entre la fonction amine et la fonction acide. En-

suite, les deux précurseurs (azide et alcyne) ont été réunis par réaction de click (Figure 2-16) [174].

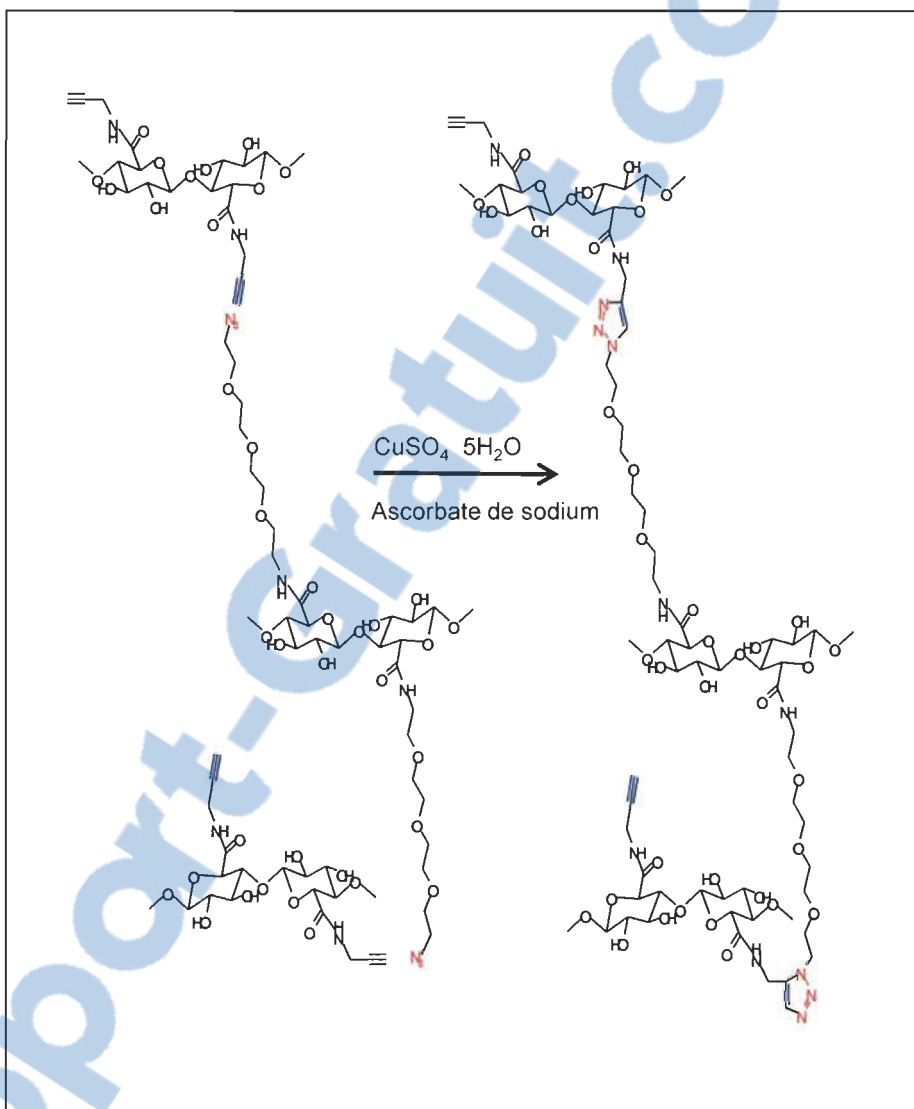


Figure 2-16 Synthèse de gel de cellulose nanocristalline par la click

La troisième équipe celle de Tizzotti [185] ont synthétisé un gel à base de guar et du copolymère poly [(éthylène glycol)-co-(propylène glycol)] (Figure 2-17) [185]. Le pro-

duit ainsi obtenu a une capacité à agir en tant qu'une capsule qui peut servir à la libération contrôlée des médicaments.

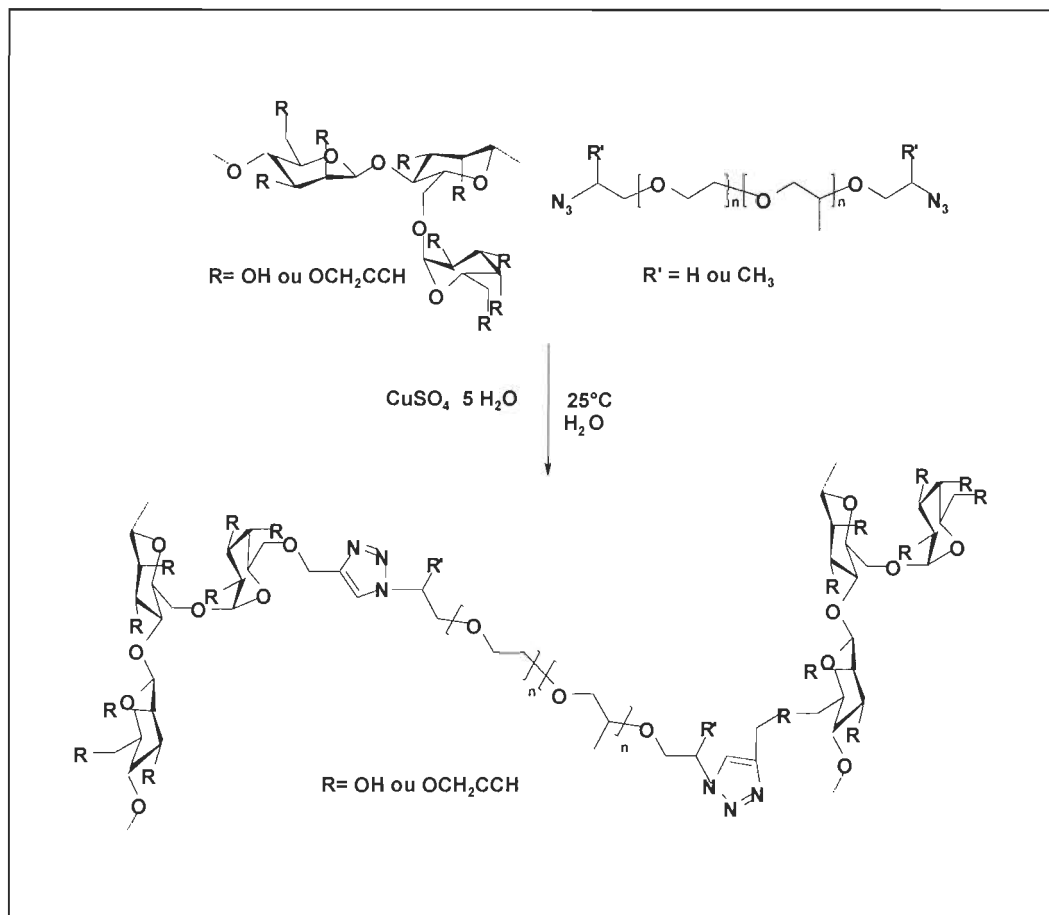


Figure 2-17 Synthèse d'un gel à base de guar par la click

2.2.3 Du click vers les matériaux amphiphiles

La synthèse de gels n'est pas la seule application qui a été touchée par la click chemistry. En effet, Krouit et al. [194] ont synthétisé l'ester de cellulose portant la fonction alcyne terminal et le diazido-polycaprolactone (N₃-PCL-N₃) pour la préparation de matériaux possédant deux parties, une hydrophile (coté cellulose) et l'autre hydrophobe (coté caprolactone) (Figure 2-18).

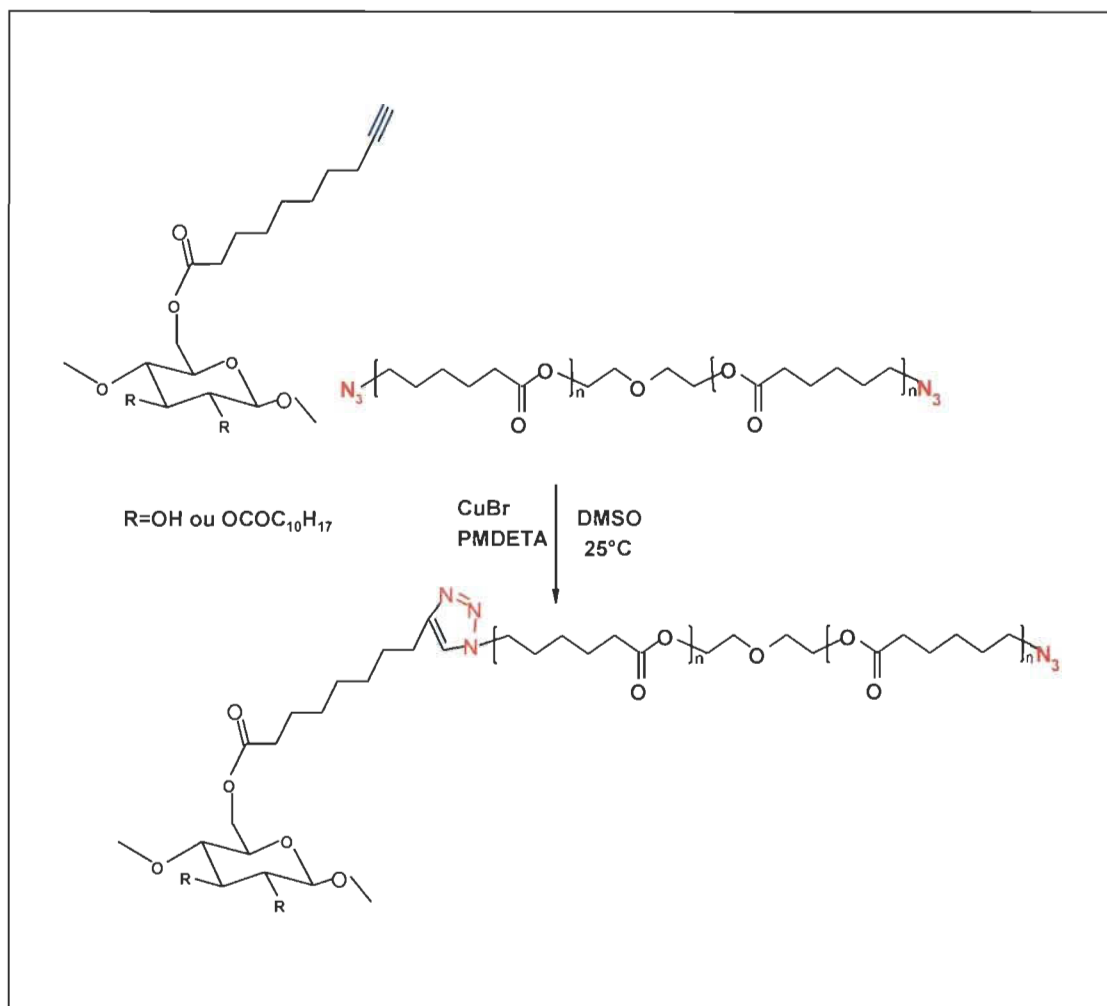


Figure 2-18 Synthèse d'un matériau amphiphile à base de cellulose et de polycaprolactone

Dans la même optique, Yuan et al. [195] ont synthétisé, par combinaison de l'ATRP et de la Click, un matériau amphiphile à base de chitosane et d'un copolymère poly(2-(N,N-diéthylamino) éthyl méthacrylate)-co-poly(oxyde de polyéthylène). Ce produit présente des applications potentielles dans le domaine biomédical. La même équipe de Yuan ont synthétisé par combinaison de la ROP, de l'ATRP et de la Click-Chemistry (Figure 2-19), un autre matériau amphiphile à base de chitosane, PCL et du copolymère poly(2-(2-méthoxyéthoxy)éthylméthacrylate)-co-oligo(éthylène glycol) méthacrylate)

CS-g-PCL-g-(P(MEO₂MA-co-OEGMA)). Ce matériau est un bon candidat pour la libération contrôlée des médicaments [196].

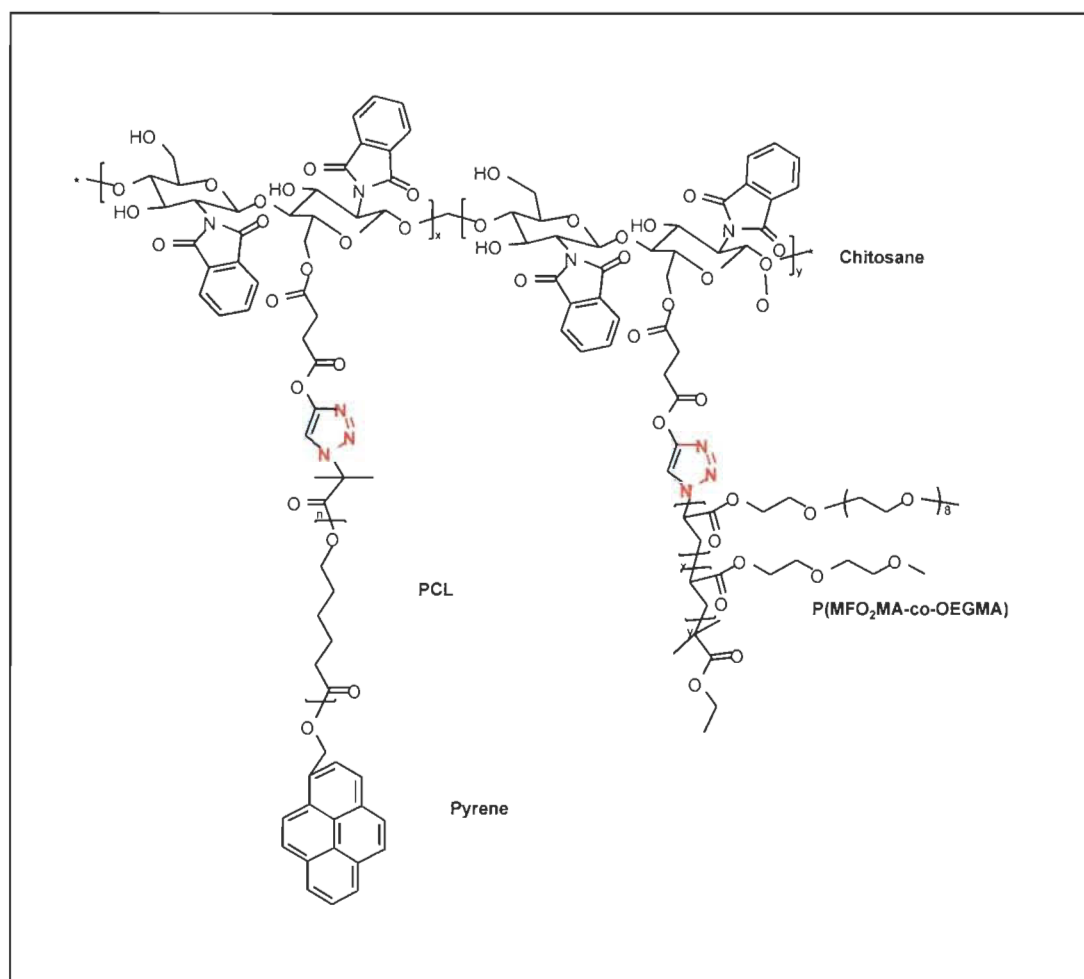


Figure 2-19 Synthèse du copolymère CS-g-PCL-g-(P(MEO₂MA-co-OEGMA)) par combinaison de la ROP, de l'ATRP et de la Click-Chemistry

Dans le présent chapitre, une brève étude bibliographique concernant la réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire catalysée par le cuivre (I) entre un azoture et un matériel cellulosique a été présentée. Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons appliquée cette nouvelle technologie «Click Chemistry» aux nanocelluloses produites par le système d'oxydation TEMPO/NaOCl/NaBr assistée des ultrasons.

Le chapitre suivant porte sur la réaction d'oxydation de la pâte kraft blanchie par le système TEMPO-NaBr-NaOCl pour la production de nos nanocelluloses. Dans cette partie, l'impact des ultrasons sur la consommation des réactifs chimiques ainsi que la consommation d'énergie sera principalement étudié.

CHAPITRE 3 : NANOCCELLULOSES OXYDÉES

3.1 Introduction

Depuis que la structure fibrillaire de la cellulose a été étudiée et schématisée, on a cherché à modifier ou adapter ses propriétés à diverses utilisations en agissant sur le mode de tassement des fibrilles mais en conservant autant que faire se peut l'architecture interne de ces fibrilles. La production de nanocelluloses (NFC) ou de nanocellulose cristalline (NCC) sont des technologies transformantes particulièrement attrayantes tant par leur capacité à augmenter la qualité de produits papetiers que par leur utilisation dans des industries autres que celles des pâtes et papiers (matériaux composites, enduits, automobile, pharmacologique, médicale etc.) [197]. La nanocellulose cristalline a fait l'objet d'intenses recherches dans le but de sa production industrielle soit par traitement mécanique ou traitement chimique en milieu acide. En 2011, la compagnie suédoise Innventia a inauguré un plan pilote de production de nanocellulose cristalline de 100 kg/jour et en 2012 [198]. La compagnie Domtar et FPInnovations ont inauguré à Windsor un plan pilote d'une tonne/jour de nanocellulose cristalline en milieu acide [199]. Grâce au développement d'un sonoréacteur pilote en continu [200], le Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques (CRML) de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR) est en mesure de produire à large échelle des fibres oxydées et des nanocelluloses en milieu alcalin fortement fonctionnalisées en surface avec l'aide du radical TEMPO. La richesse de ces nanocelluloses, contrairement à la nanocellulose cristalline, est la conservation des régions amorphes, la forte présence sur sa structure de groupements carboxyliques et sa grande surface spécifique qui sont d'un intérêt considérable pour les polyméristes.

Actuellement, il n'est plus question de production à large échelle des nanocellulose, des nanofibrilles ou des nanofibres de cellulose mais bien d'entrevoir les prolongements d'une recherche vers les applications de celles-ci.

Le présent chapitre traite de l'oxydation de la cellulose avec le système TEMPO/NaOCl/NaBr dans le sonoréacteur développé par l'équipe du Pr Claude Daneault du CRML de l'UQTR [200-201].

3.2 Oxydation de la cellulose par le radical TEMPO

Les sels d'oxammonium, le TEMPO en particulier, oxydent les alcools primaires en alcools secondaires dans des conditions douces, catalytiques et permettent d'obtenir des aldéhydes sans post oxydation en acides carboxyliques, ou d'obtenir la fonction acide directement à partir des alcools primaires. Cependant, cette dernière oxydation met en jeu deux électrons et nécessite donc l'emploi d'un oxydant auxiliaire capable de régénérer l'ion oxammonium introduit en quantité catalytique.

Parmi les divers oxydants secondaires utilisés, le système [hypochlorite de sodium/bromure de sodium] avec le radical TEMPO reste le plus étudié actuellement. L'ion hypobromite (OBr^-), est beaucoup plus réactif que l'ion hypochlorite (OCl^-), et permet ainsi la régénération rapide de l'ion oxammonium, d'où l'introduction du bromure de sodium dans la réaction.

Au cours des dernières années, plusieurs travaux de recherche ont démontré l'efficacité du réactif TEMPO, ou du 4-acétamido-TEMPO, à oxyder sélectivement l'hydroxyle primaire de la cellulose en groupements carboxyles [202–207]. Compte tenu de sa sélectivité, de sa plus grande solubilité en milieu aqueux, de sa stabilité et de son faible effet sur la dépolymérisation de la chaîne cellulosique, le 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinylloxy, mieux connu sous l'abréviation 4-acétamido-TEMPO (Figure 3-1) est l'agent oxydant le plus souvent utilisé [208].

L'oxydation avec le radical 4-acétamido TEMPO a été utilisée pour la production de longues microfibrilles individualisées [205-207]. Ce type de nanocelluloses est généralement désigné comme étant de la cellulose microfibrillaire comportant des zones amorphes et cristallines, de largeur entre 10 nm et 50 nm alors que leur longueur peut atteindre quelques dizaines de microns.

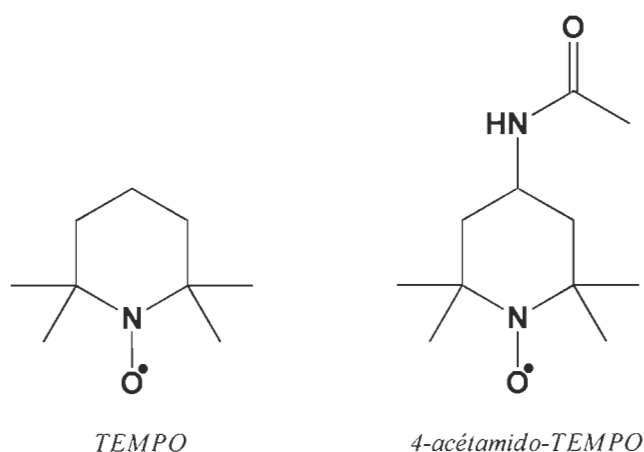


Figure 3-1 Structure du TEMPO et du 4-acétamido-TEMPO

Guimond et al. [209-210] ont montré l'efficacité de ce système d'oxydation sur une pâte kraft de feuillu blanchie en produisant des microfibrilles individualisées d'une largeur variant entre 3.5 et 7 nm. Une formation d'un gel a été observée pour des solutions à forte concentration de microfibrilles.

3.3 Mécanisme réactionnel d'oxydation

Lors d'une oxydation avec un système TEMPO, celui-ci agit toujours en présence d'un cooxydant. En milieu aqueux, le système le plus souvent utilisé est le TEMPO/NaBr/NaOCl. Le mécanisme catalytique d'oxydation des alcools primaires le plus généralement accepté est présenté à la figure 3-2 [211-212].

Dans un premier temps, l'ion hypochlorite formé par la dissociation du NaOCl oxyde l'ion bromure qui provient du NaBr pour former l'ion hypobromite (Équation 3-1).

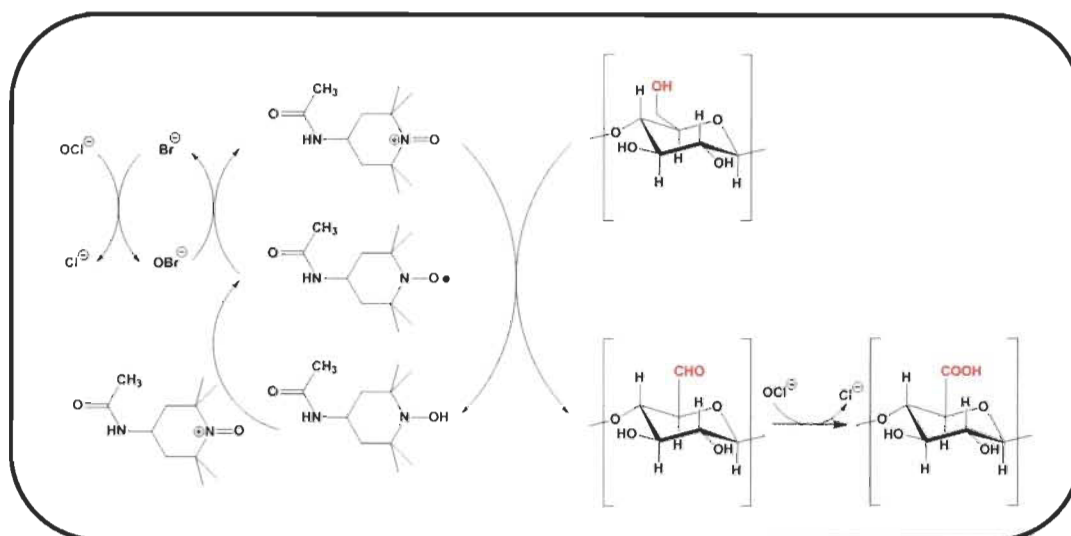
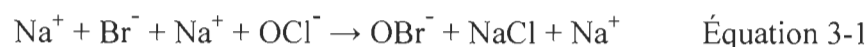


Figure 3-2 Mécanisme d'oxydation de la cellulose par le 4-acétamido-TEMPO

Par la suite, l'ion hypobromite oxyde le radical Ac-TEMPO et forme l'ion oxoammonium. C'est l'ion oxoammonium qui est responsable de l'oxydation sélective de l'hydroxyle en position C6 de la cellulose [213]. L'oxydation de l'hydroxyle en position C6 de la cellulose en milieu basique (pH 10) s'effectue en deux étapes :

- 1) Dans première étape, l'hypochlorite de sodium (NaOCl) oxyde le bromure de sodium (NaBr) pour donner l'hypobromite de sodium (NaOBr). Ce dernier oxyde le radical TEMPO en son ion oxammonium. Par la suite cet ion oxyde les hydroxyles primaires des polysaccharides en aldéhydes en libérant une molécule d'hydroxylamine.

En milieu basique, l'Ac-TEMPO sous la forme hydroxylamine réagit avec un ion oxoammonium pour régénérer l'Ac-TEMPO sous sa forme radicalaire.

- 2) Dans la seconde étape, les aldéhydes se transforment en acides carboxyliques par le même principe d'oxydation. Deux équivalents d'hypochlorite de sodium sont donc nécessaires au cours de la réaction : un équivalent pour former l'aldéhyde et un deuxième pour transformer l'aldéhyde en acide.

En résumé, pour la formation d'un groupement carboxylate la réaction nécessite la consommation de 2 moles de NaOCl et entraîne la formation de 2 moles de NaCl. Les autres réactifs, l'Ac-TEMPO et le NaBr, sont constamment régénérés lors de la réaction. L'Ac-TEMPO est utilisé en quantité catalytique tandis que le NaOCl est utilisé en excès.

3.4 Libération des microfibrilles

L'introduction de charges négatives lors de la réaction d'oxydation avec le système TEMPO-NaOCl-NaBr à la surface des fibres induit des forces de répulsion qui facilitent leur individualisation et donc leur dispersion dans le milieu [214-215] (Figure 3-3). Cet effet facilite par la suite la préparation de nanocelluloses en utilisant un traitement mécanique après l'étape d'oxydation.

Malgré de nombreuses études [214-220] sur la préparation des nanocelluloses. Le mécanisme de dispersion mécanique a rarement été étudié. Certains chercheurs [221-222] ont étudié la corrélation entre la qualité de la dispersion des nanocelluloses et leurs mesures rhéologiques.

Les travaux de Loranger et al. [223] ont montré en utilisant un raffineur de type MK 200/4 de la compagnie «Process IKA Works» que la viscosité du gel de nanocellulose obtenu et la qualité de sa dispersion est fonction de la puissance appliquée au raffineur.

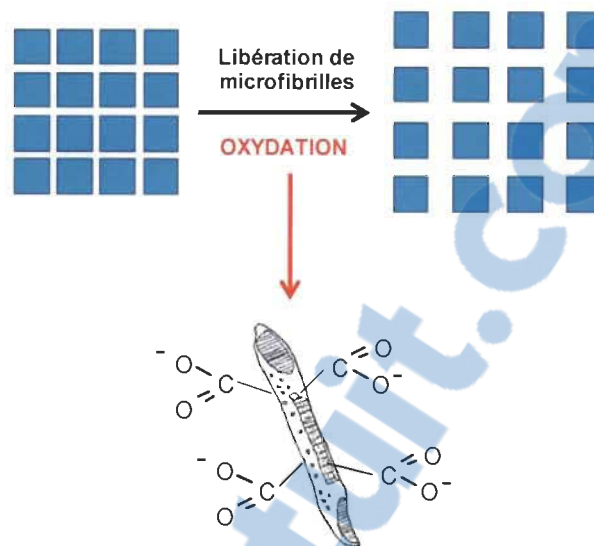


Figure 3-3 Effet de l'oxydation sur l'individualisation des fibres

3.5 Facteurs influençant l'utilisation des ultrasons dans un milieu réactionnel

L'énergie apportée par les ultrasons est liée au phénomène de cavitation qui correspond à la formation et à l'implosion de microbulles de gaz dans les liquides sous l'effet des ultrasons. En s'effondrant, ces microbulles de cavitation libèrent d'importantes quantités d'énergie sous forme d'une intense chaleur locale ; chaque bulle de cavitation peut ainsi être considérée comme un microréacteur [224]. La bulle de cavitation engendre la formation de radicaux et lorsqu'elle éclate, elle produit une zone de haute vélocité qui produit une augmentation de la vitesse des molécules dans cette région permettant d'activer des réactions chimiques. Si les ondes ultrasonores sont suffisamment intenses, elles provoquent, dans les zones de dilatation, une pression locale inférieure à la pression ambiante, créant des microcavités dont le diamètre peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Quand la pression oscillante imposée redevient positive, ces cavités subissent un très bref effondrement et implosent en au moins d'une microseconde, induisant localement au sein de la bulle des températures et des pressions extrêmement élevées, des vitesses de réchauffement et de refroidissement supérieures à

10^{10} Ks^{-1} , des chocs divergents au voisinage immédiat et des jets liquides violent (100 ms^{-1}) à proximité des parois solides avoisinant la bulles. La formation de la bulle de cavitation permet de transformer la faible densité d'énergie provenant des ondes ultrasoniques en une énergie supérieure lors de l'implosion de la bulle de cavitation. La propagation des vagues ultrasoniques dans un milieu aqueux se résume à des zones de compression et raréfaction qui donnent lieu à la formation des bulles de cavitation (Figure 3-4) [225-226].

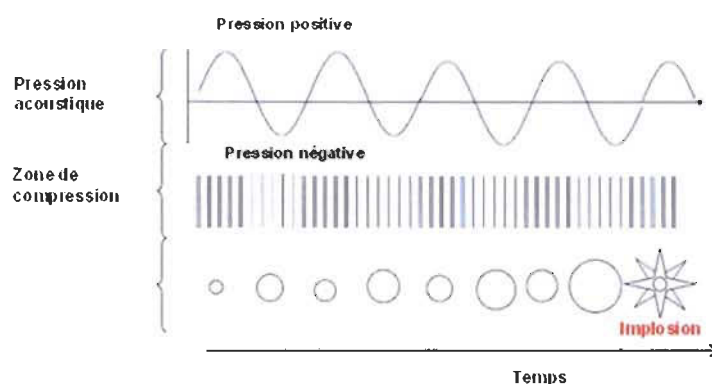


Figure 3-4 Cycle de croissance de la bulle de cavitation

L'intensité appliquée influence la pression acoustique des zones de compression et raréfaction des ondes ultrasonique à travers un système aqueux. C'est lors des zones de raréfaction que la bulle de cavitation croît et finit par imploser. Lors des zones de compression (Figure 3-4), la pression est supérieure à la pression normale et les zones de raréfaction (Figure 3-5) ont des pressions qui sont inférieures à la pression normale [226].

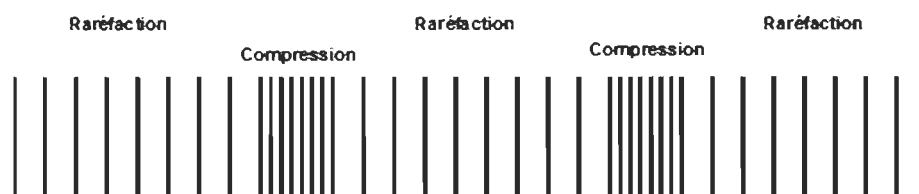


Figure 3-5 Illustration des zones de compression et raréfaction

Dans des zones de haute pression, la distance entre les molécules diminue et dans les zones de raréfaction la distance entre les molécules augmente. Lorsqu'une zone de raréfaction atteint une pression suffisamment négative, la distance critique moléculaire est atteinte et la phase liquide se disloque et des cavités apparaissent par le phénomène de nucléation et les bulles de cavitation commencent à croître. Lorsque la bulle de cavitation atteint, une pression négative maximale, celle-ci implose et une énorme quantité d'énergie est libérée dans le milieu.

La haute température et la pression élevée sont des conditions idéales pour la formation de radicaux. En milieu aqueux, la vapeur d'eau au sein de la bulle de cavitation se décompose en divers produits (Figure 3-6), c'est ce qu'on appelle la sonolyse de l'eau [225].

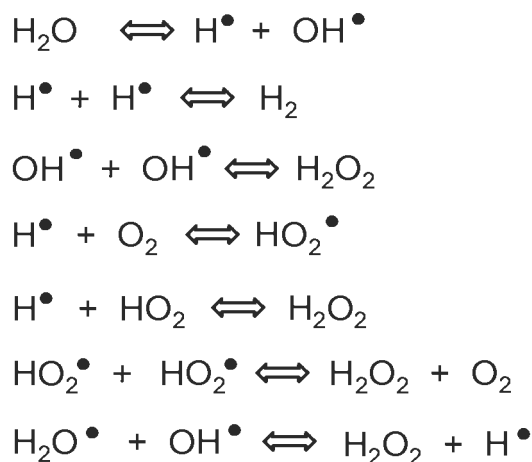


Figure 3-6 Sonolyse de l'eau

La bulle de cavitation contient en résumé trois zones (Figure 3-7). La zone aqueuse où la cinétique de la réaction augmente. La zone d'interface où il y a présence de radicaux et formation du peroxyde d'hydrogène.

La zone de cavitation est l'endroit où la température est extrême (5000 K) et la pression élevée (250 atm) et où la sonolyse de l'eau se produit. La zone qui intéresse le chimiste

est la zone intermédiaire, car les produits de la sonolyse de l'eau peuvent être utilisés lors de réaction et la zone aqueuse pour les effets mécaniques.

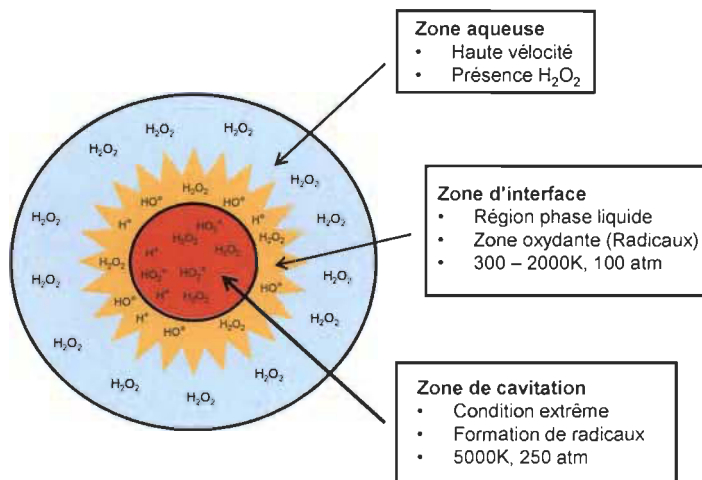


Figure 3-7 Illustration des zones de la bulle de cavitation

Les principaux facteurs qui influencent la cavitation acoustique sont : la puissance, la pression, la fréquence, la température, les gaz dissous et le type de liquide.

3.5.1 La puissance

La puissance appliquée est le paramètre ayant le plus d'effet perceptible au niveau de la cavitation. Une augmentation de la puissance se traduit par une pression acoustique plus élevée et par conséquent une plus grande densité de bulle de cavitation.

3.5.2 La pression

La pression extérieure est aussi un paramètre important, plus la pression hydrostatique augmente plus le seuil de cavitation est élevé. L'effet de la pression hydrostatique s'exerce principalement sur l'intensité de cavitation. L'augmentation de la pression sur le liquide demande une plus grande pression acoustique pour libérer les germes de cavi-

tation. Elle amplifie la température et la pression du stade final de la compression de la bulle en intervenant sur le stade initial de l'effondrement. Une pression hydrostatique élevée se traduit par une augmentation des forces de cohésion du liquide. Ces forces de cohésion plus intenses demandent par conséquent une pression acoustique plus élevée pour atteindre le seuil de cavitation. Compte tenu que notre sonoréacteur n'est pas pressurisé, ce paramètre n'a pas été étudié.

3.5.3 La fréquence

Lorsque la fréquence appliquée augmente, la production et l'intensité de la cavitation dans un liquide diminuent. À haute fréquence (> 1 MHz), les cycles sont très rapides et le temps en pression négative (zone raréfaction) est trop court pour engendrer la croissance de la bulle de cavitation. Selon différentes études, le domaine de fréquence entre 20-500 kHz est croissant pour la production de radicaux, mais en décroissance pour la production d'effets mécaniques lors de l'implosion de la bulle de cavitation. Si nous comparons deux fréquences 20 kHz et 500 kHz, il faudra à 20 kHz une intensité appliquée supérieure pour obtenir la même production de radicaux qu'à 500 kHz. Par conséquent, l'énergie dissipée lors de l'implosion sera supérieure à 20 kHz ce qui se traduira par un effet mécanique supérieur à 20 kHz.

En résumé si un effet mécanique est recherché les basses fréquences seront favorisées. Si le taux de production de radicaux est important pour la sonoréaction, les hautes fréquences seront envisagées.

3.5.4 La température

L'effet de la température est directement associé à la pression de vapeur. Plus le milieu augmente en température plus la pression acoustique requise pour créer la zone de cavitation sera faible. Nous pouvons ainsi associer la température à la densité du milieu, si la température augmente plus la cohésion entre les molécules diminue. Par conséquent plus la pression acoustique requise pour atteindre le seuil de cavitation est élevée.

3.5.5 Les gaz dissous

Il y a deux principaux effets dus à la saturation en gaz d'un milieu ultrasonique. Soit la stabilisation de la cavitation par la faible conductivité thermique de certains gaz (Tableau 3-1) et leur capacité de transfert d'électrons qui engendre une production de radicaux plus intense avec moins d'énergie dissipée lors de l'implosion [227].

L'emploi de certains gaz, comme l'oxygène, joue un rôle majeur dans les équations d'équilibre de la sonolyse de l'eau (Figure 3-8). L'ajout de ce gaz engendre la production du radical HO_2^\bullet qui par la suite en se recombinant devient une nouvelle source de production de H_2O_2 .

Tableau 3-1 Conductivité thermique de certain gaz

Gaz	Conductivité thermique (W/m•K)
Argon	17.72×10^{-3}
Hélium	151.3×10^{-3}
Néon	49.10×10^{-3}
Krypton	9.43×10^{-3}
Oxygène	26.58×10^{-3}
Azote	25.83×10^{-3}

Le radical perhydroxyle est produit seulement lorsqu'il la présence d'oxygène dissout dans le milieu. L'utilisation des gaz diatomique ont tendance à engendrer une augmentation de la température (par leur conductivité thermique élevée) et le temps de vie de la bulle de cavitation diminue et par conséquent le transfert de radicaux où la recombinaison de radicaux est diminué.

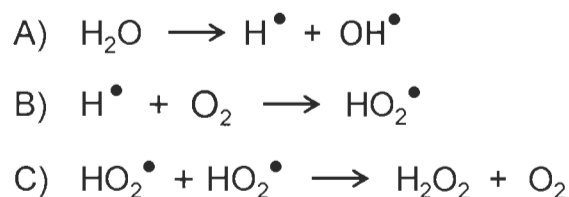


Figure 3-8 Recombinaison des radicaux lors de la sonolyse de l'eau sous saturation d'oxygène

3.5.6 Le type de liquide

La viscosité du milieu induit aussi un effet sur la cavitation. Plus la densité du milieu augmente plus la pression acoustique doit être élevée. Cela se traduit par une augmentation de la puissance transmise à l'élément piézoélectrique, il faut plus de puissance acoustique pour être en mesure de créer une pression négative pour séparer la cohésion entre les molécules et créer un vide. L'augmentation de la viscosité engendre par défaut une augmentation de la puissance appliquée pour obtenir un effet de cavitation maximum.

3.6 Oxydation de la cellulose avec le système TEMPO/NaOCl/NaBr en présence d'ultrasons

L'utilisation de la sonochimie pour catalyser les réactions chimiques des polysaccharides est étudiée depuis plusieurs années [228]. Il a été démontré que l'hydrolyse de l'amidon [229-230] sous ultrasons à une fréquence de 722 kHz engendre une diminution des longueurs de chaîne et à basse fréquence (<15 kHz) il y a formation de glucose. En présence d'acide sulfurique, l'hydrolyse sous ultrasons augmente la cinétique de réaction de 1.2 à 2 fois. Les ultrasons ont aussi été utilisés pour des réactions d'acétylation, de glycosylation, et de polymérisation (formation de lien carbone-carbone).

Les travaux de Heusinger [231-232] ont démontré que l'oxydation du glucose en présence des ultrasons dans un milieu saturé en oxygène, celui-ci réagit avec les radicaux perhydroxyles (Figure 3-8 B). Les produits de réaction sont principalement des acides glycériques, ribonique et de l'acide tartarique monoaldéhyde. Il a également montré que l'utilisation d'une fréquence à 800 kHz, à une température de 5°C, sans présence d'oxygène engendre la formation d'acide gluconique et de hexodialdose sans bris de la chaîne de carbone [233]. Brochette-Lemoin et al. [234] ont montré que l'oxydation de sucrose avec un système TEMPO sous cavitation acoustique à 20 kHz et 500 kHz la présence des ultrasons augmente la vitesse de réaction tout en conservant un rendement supérieur à 80%.

Les travaux de Rataz [217] et Mishra [218-219] ont montré que l'utilisation des ultrasons dans une réaction d'oxydation de la cellulose avec le système TEMPO-NaOCl-NaBr dans un sonoréacteur de laboratoire de deux litres en mode batch (Figure 3-9) diminue le temps de réaction de 50%, la consommation de produits chimiques de 50% et une augmentation en groupements carboxylates de 15% sans détérioration de la structure cellulosique.

Les travaux de Paquin et al. [235] ont démontré que la réaction d'oxydation de la cellulose avec le système TEMPO-NaOCl-NaBr sous ultrason peut être transférée du mode «batch» (2 litres) vers le mode continu dans un sonoréacteur d'une capacité de 45 litres.

Loranger et al. [236] ont effectué une étude comparative des effets sonochimiques entre un réacteur ultrasonique en mode batch (2 litres) et un sonoréacteur en mode continu (45 litres). Ils ont montré que pour la réaction d'oxydation avec le système TEMPO dans un bain, la production maximale de radicaux engendrant la formation de groupements carboxyles est à une fréquence de 170 kHz avec une puissance de 1000 watts. L'utilisation d'une fréquence de 68 kHz réduit de 20% la production de radicaux. L'utilisation du sonoréacteur pilote à 170 kHz montre une efficacité sonochimique comparativement au bain de 20%.

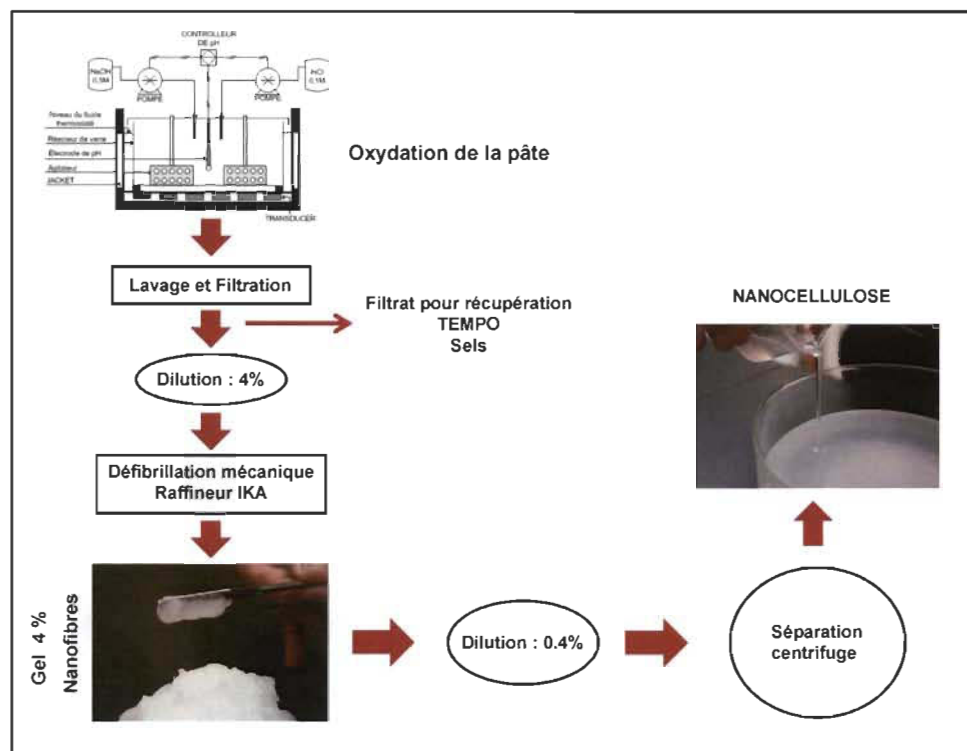


Figure 3-9 Production de nanocelluloses dans un réacteur ultrasonique en mode «batch».

3.7 Dispersion des nanocelluloses

Suite au traitement d'oxydation de la cellulose par le système TEMPO/ NaBr/ NaOCl, la pâte kraft oxydée doit obligatoirement subir un traitement mécanique pour produire les nanocelluloses. Malgré toutes les études citées [213-220], très peu ont étudié l'aspect mécanique de ce mécanisme de production.

Les travaux de Lasseguette [221] et de Ishii [222] ont permis d'établir une corrélation entre la qualité de la dispersion de nanocellulose et la rhéologie des suspensions. Ces travaux ont par contre été réalisés dans des mélangeurs de laboratoire à faible taux de cisaillement de type «Blender». Les travaux de Loranger [223] ont démontré l'efficacité d'un système (IKA Works Inc (USA)) à haut taux de cisaillement pour produire un gel

de nanocelluloses de haute qualité à partir d'une consistance d'alimentation en pâte oxydée de 2 % (p/p). La lyophilisation du gel permet d'obtenir un solide duveteux.

La figure 3.10 montre le sonoréacteur pilote en continu utilisé pour les travaux de Paquin [235] et de Loranger [236].

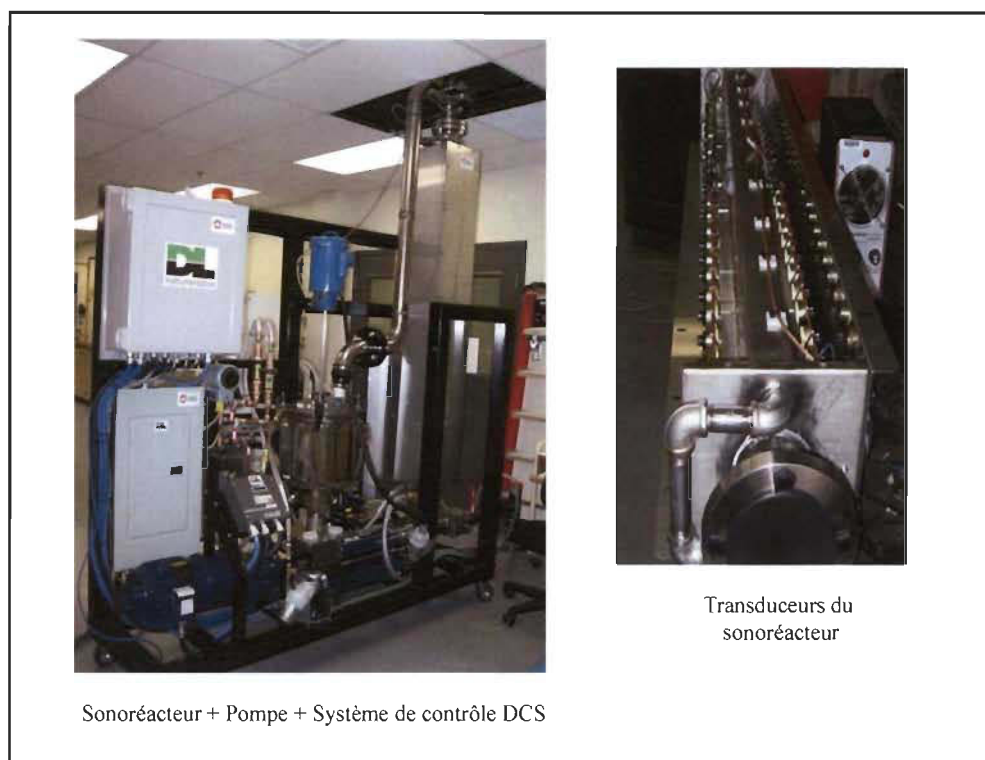


Figure 3-10 Sonoréacteur pilote en continu (45 litres)

En résumé, dans ce chapitre, nous avons décrit le mécanisme réactionnel de l'oxydation de la pâte kraft blanchie avec le système TEMPO/NaOCl/NaBr et la libération des microfibrilles de cellulose. Le chapitre discute également de l'utilisation et de l'impact des ultrasons dans le milieu réactionnel ainsi que des paramètres ultrasoniques (puissance et fréquence) qui influencent la production de nanocellulose. Une brève description du sonoréacteur pilote utilisé est présentée.

Le chapitre suivant traite du matériel utilisé, des techniques de caractérisation et des protocoles expérimentaux pour la réaction d'oxydation dans le sonoréacteur et de la dispersion des nanocelluloses. Dans ce chapitre, on présente également les diverses méthodes de greffage (amidation, estérification, click chemistry) qui nous conduisent à la modification des nanocelluloses recherchée soit l'hydrophobisation de celles-ci.

Rapport-Gratuit.com

CHAPITRE 4 : MATÉRIAUX, TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

4.1 Matériel

Dans ce chapitre, on retrouve le matériel ainsi que les méthodes utilisées pour la production de nanocelluloses et leur modification chimique

4.1.1 Pâte kraft de feuillus

Nos nanocelluloses sont issues d'une pâte kraft (ou procédé au sulfate) blanchie de bois feuillus provenant de la compagnie Domtar de Windsor au Québec. Elle est composée approximativement de 65% d'érable, de 25% de bouleau et de 10% de peuplier. Elle produit sa pâte écrue avec un rendement de l'ordre de 50% en utilisant un lessiveur à cuisson discontinue avec comme agent de cuisson une solution de soude et de sulfure de sodium. L'usine utilise une technologie de blanchiment sans chlore élémentaire en cinq étapes [DE₀DED] pour éliminer la lignine résiduelle de la pâte écrue, son niveau de blancheur est de 88% ISO.

4.1.2 Produits chimiques

Pour la réaction d'oxydation, le catalyseur 4-acétamido-TEMPO provenait de la compagnie Sigma-Aldrich (Canada) et le bromure de sodium de la compagnie Fisher Scientifics (Canada). L'hypochlorite de sodium utilisée était à une concentration de 6% tel que retrouvé dans les supermarchés.

Les tableaux 4-1 et 4-2 rassemblent tous les produits chimiques et les solvants utilisés, leur provenance, leur formule brute ainsi que leur degré de pureté.

Tableau 4-1 Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produit chimique	Fournisseur	Pureté
NaOCl	Sigma-Aldrich	99 %
NaBr	Sigma-Aldrich	99 %
TEMPO	Sigma-Aldrich	98 %
Propargylamine	Sigma-Aldrich	98 %
EDAC, HCl	Sigma-Aldrich	97 %
NHS	Sigma-Aldrich	98 %
MES	Sigma-Aldrich	98 %
PCL	Sigma-Aldrich	99 %
TsCl	Sigma-Aldrich	99 %
NaN ₃	Sigma-Aldrich	99 %
Et ₃ N	Sigma-Aldrich	99 %
Ascorbate de sodium	Sigma-Aldrich	99 %
CuSO ₄ (H ₂ O) ₅	Sigma-Aldrich	99 %
SA	Sigma-Aldrich	97 %
AKD	Sigma-Aldrich	97 %
10-undécyn-1ol	Sigma-Aldrich	96 %
MgSO ₄	Sigma-Aldrich	99 %
NaHCO ₃	Sigma-Aldrich	99 %
HCl	Sigma-Aldrich	» 99 %
NaOH	Sigma-Aldrich	» 99 %

Tableau 4-2 Caractéristiques des solvants utilisés

Solvant	Fournisseur	Pureté
EtOH	Sigma-Aldrich	99%
MeOH	Sigma-Aldrich	99%
CH ₂ Cl ₂	Sigma-Aldrich	99%
Diéthyl éther	Sigma-Aldrich	99%
THF	Sigma-Aldrich	98%
DMF	Sigma-Aldrich	98%
Pyridine	Sigma-Aldrich	98%
Toluène	Sigma-Aldrich	98%
DMAc	Sigma-Aldrich	99%

4.1.3 Sonoréacteur

Le processus d'oxydation a été réalisée dans un sonoréacteur pilote d'une capacité de 45 litres en mode continu avec une puissance d'entrée nominale de 2000 W ($1,23 \text{ W/cm}^2$ ou 262 W / L) à l'intensité maximale appliquée (Figure 4-1). Le concept du sonoreacteur a été détaillé dans les travaux précédents de l'équipe du Pr Daneault [200, 201, 235-236]. Avant oxydation, 400 grammes de pâte kraft blanchie a été pré-trempée pendant deux jours dans de l'eau distillée (45 L), et a été désintégré par la suite pendant 10 minutes dans un désintégrateur de laboratoire pour obtenir une suspension de fibres uniforme

d'environ 1% de consistance. Lors de nos expériences, nous avons ajouté de 0,1 mmol/g de 4-acétamino-TEMPO, 3.1 mmol /g de NaOCl et de 0,61 mmol /g de NaBr à la suspension de cellulose.

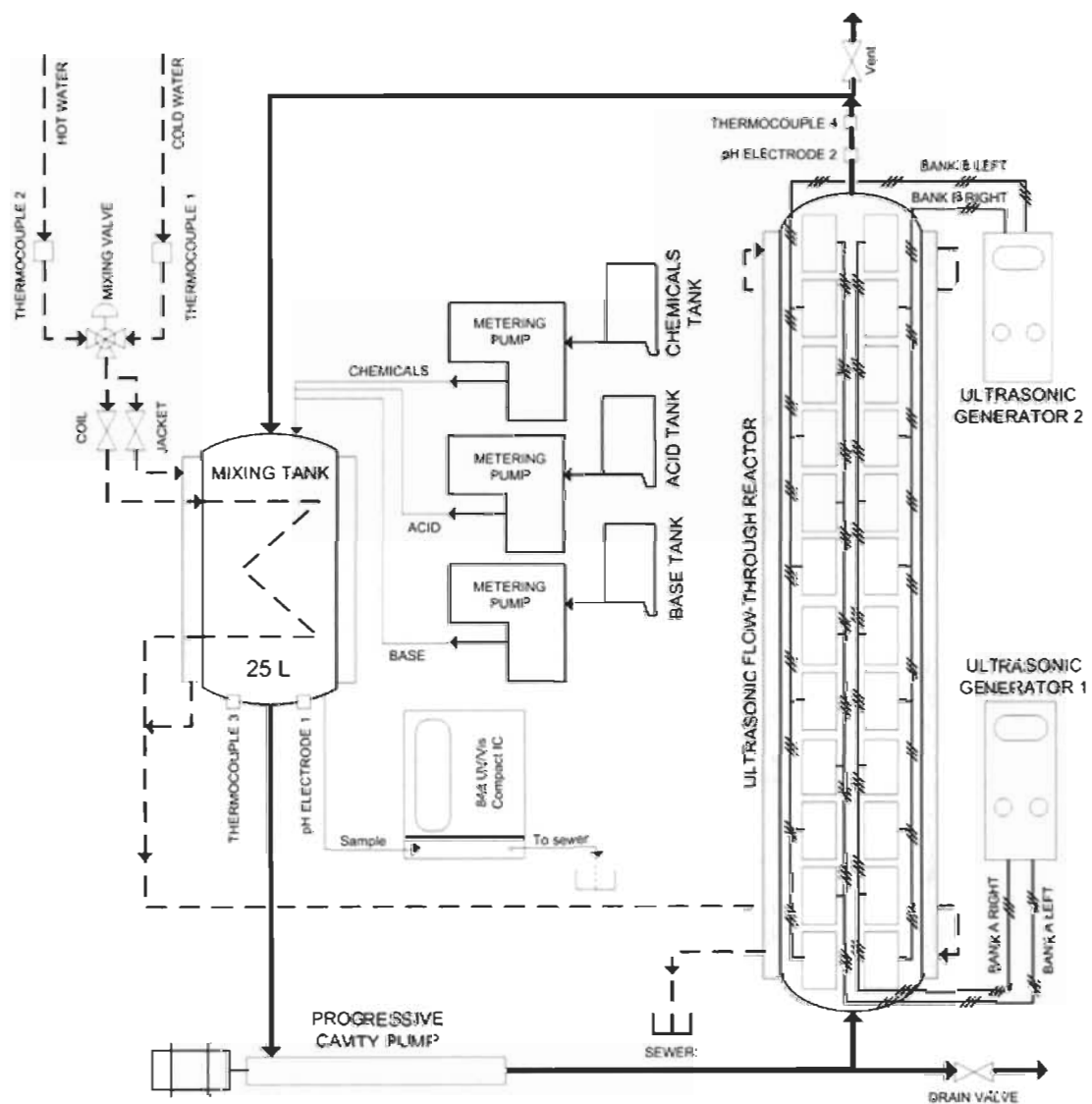


Figure 4-1 Schéma du sonoréacteur pilote

Le réactif NaOCl a été introduit à l'aide d'une pompe péristaltique pendant les 30 premières minutes. L'ajout du NaBr agissant comme co-catalyseur nous permet d'accroître la vitesse de réaction. Dans le cadre de nos travaux nous avons fixé le pH à 10.5, la température à 25 °C et le temps de réaction à 90 minutes en se basant sur les travaux antérieurs de Mishra et al. [218-220]. La fréquence acoustique utilisée était de 170 kHz (125 W), qui a été jugée optimale dans des études antérieures [218-220]. La réaction est arrêtée après 90 minutes par addition de 1 litre de H₂O₂ (1%), et le pH final de la suspension a été ajusté à 7 par ajout de 0.5 M de NaOH ou HCl, au besoin. La suspension de fibres oxydées est par la suite filtrée et lavée avec de l'eau distillée sur un papier filtre, et conservée à 4 °C pour être utilisée pour une analyse ultérieure.

4.2 Méthodes

4.2.1 Dispersion des nanocelluloses

Cette étape permet de déstructurer les fibres de cellulose oxydée afin d'obtenir les nanocelluloses.

La dispersion à cisaillement élevé a été effectuée dans un appareil (MK 2000/4) de la compagnie IKA Inc (USA). La pâte oxydée est pompée à partir d'un réservoir agité entre un rotor et un stator conique dans le broyeur MK (Figure 4-2). L'intervalle entre le rotor et le stator est réglable afin de réaliser différentes vitesses de cisaillement. Les travaux de Loranger [223] ont démontré l'importance d'un haut taux de cisaillement pour atteindre une défibrillation optimale, dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé les résultats de ceux-ci. Le temps de séjour dans le broyeur à MK est commandé manuellement par la vanne de recirculation et la vitesse de la pompe d'alimentation. Les fibres oxydées passent ensuite à travers un échangeur de chaleur refroidi à l'eau courante afin de maintenir la température à 25 °C.

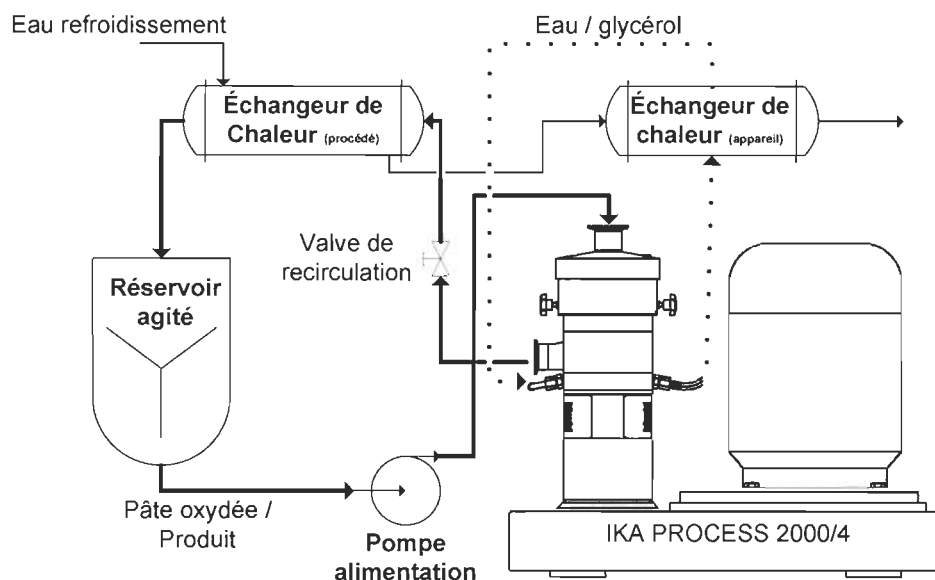


Figure 4-2 Procédé de séparation des fibres oxydées par l'appareil IKA

Dans nos expériences la séparation des fibres oxydées s'effectue en circuit fermé pendant une heure. Les conditions expérimentales étudiées étaient comprises entre 0.6 et 4% pour la consistance de la pâte d'alimentation, entre 0.042 et 0.281 mm pour l'écart stator-rotor, entre 200 et 2400 mL/ min pour le taux de recirculation et à un pH de 5, 7 ou 10.

4.2.2 Stratégies de synthèses

4.2.2.1 Greffage de l'octadécylamine (ODA) sur les nanocelluloses oxydées

4.2.2.1.1 Mécanisme réactionnel proposé

Généralement, l'amidation est une réaction nucléophile entre les groupements carboxyles des nanocelluloses oxydées et la fonction amine. Cette réaction est généralement catalysée par des agents de couplage tels que l'hydrochlorure 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimine (EDAC) en présence d'un agent d'activation tel que N-hydroxysuccinimide (NHS). Cette réaction se fait selon le mécanisme présenté dans la Figure 4-3.

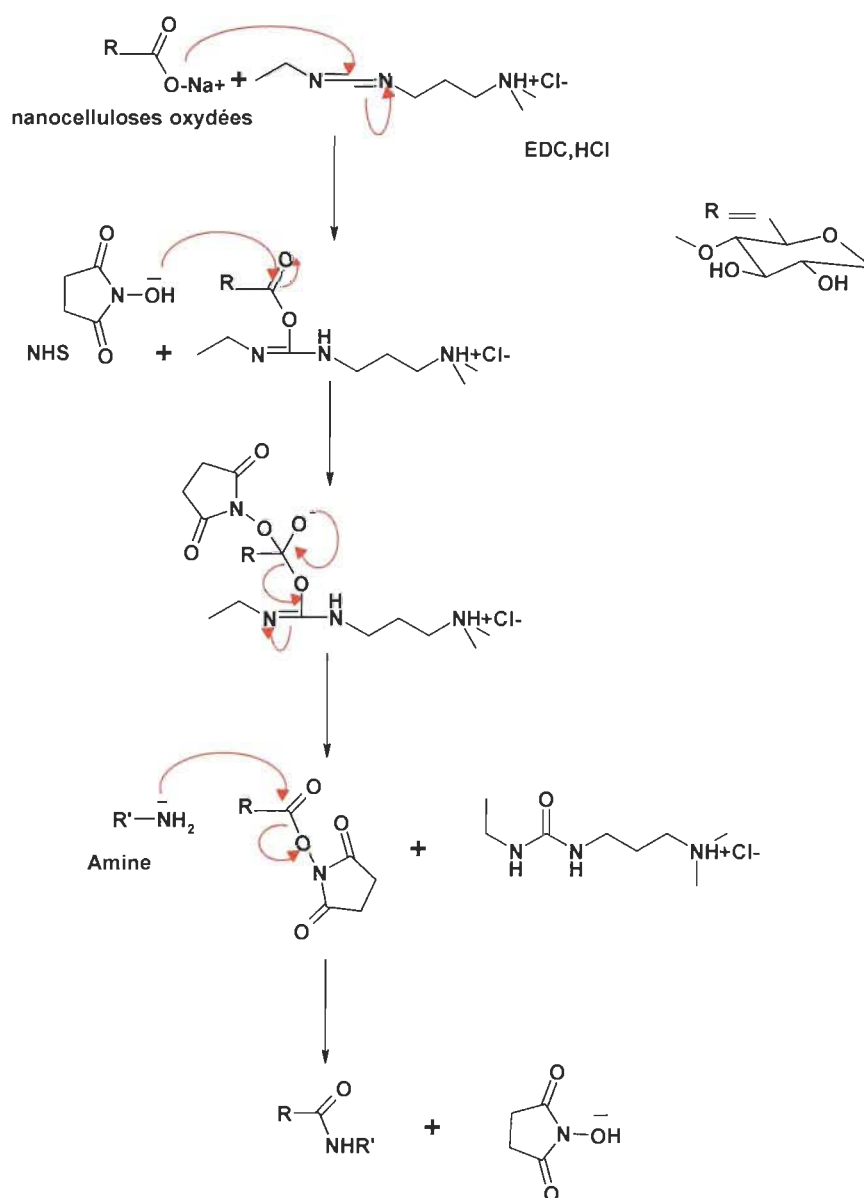


Figure 4-3 Mécanisme de réaction d'amidation des nanocelluloses par les amines

Dans un premier temps, l'EDAC se protone afin de donner un carbocation. Ce dernier subit une attaque nucléophile par un groupement carboxylate, afin de donner l'O-acylisourée. Puis le groupement hydroxyle du NHS, une fois dissocié, peut effectuer une attaque nucléophile sur l'O-acylisourée donnant un dérivé d'urée mais aussi l'ester succinique.

Ainsi, le doublet de l'amine primaire peut effectuer son attaque nucléophile sur le carbone du carbonyle de l'ester succinique pour former la liaison amide avec régénération du NHS.

4.2.2.1.2 Mode opératoire

En premier lieu, dissoudre le stéryle amine (SA) (4 éq, 3×10^{-3} mol) dans 20 mL d'éthanol à $T = 25^{\circ}\text{C}$. Puis, dissoudre l'EDAC (1 éq, 3×10^{-3} mol) et le NHS (1 éq, 3×10^{-3} mol) séparément dans environ 20 mL d'eau. Après avoir déterminé la concentration du gel de nanocellulose (1140 mmol/kg) (1 éq, 7.5×10^{-4} mol), l'ajouter à l'EDAC et le NHS dissous. Le pH est ajusté à 5.5-6 pendant 30 minutes. Puis rajouter le SA, ajuster pH à 7.5-8 et laisser agiter pendant une nuit avec formation d'une couleur légèrement jaune.

Ensuite, le milieu réactionnel est filtré, et lavé : deux fois à l'eau, puis une fois à HCl à 0.1 M (pour transformer tous les groupements carboxylates qui n'ont pas réagi en acides carboxyliques) puis un lavage à l'éthanol (pour enlever tout le SA qui n'aurait pas réagi) et un dernier lavage à l'eau.

Le gel de nanocellulose modifié par le SA est alors dialysé et ensuite lyophilisé. La réaction est présentée dans la Figure 4-4.

4.2.2.2 Greffage de l'AKD sur les nanocelluloses oxydées

L'AKD (Alkyl cétène dimère cyclique) est un agent d'hydrophobisation (sizing agent) synthétisé à partir d'acides gras. Il résulte de la condensation de deux acides gras après que ceux-ci aient été chlorés par le chlorure de thionyle SOCl_2 [237] pour donner un cycle lactone. C'est une cire colloïdale dont sa température de fusion est de 50°C [238]. Les réactions peuvent s'effectuer également à une température de 100°C , afin d'éviter la dégradation des nanocelluloses nous avons privilégié une température de 75°C .

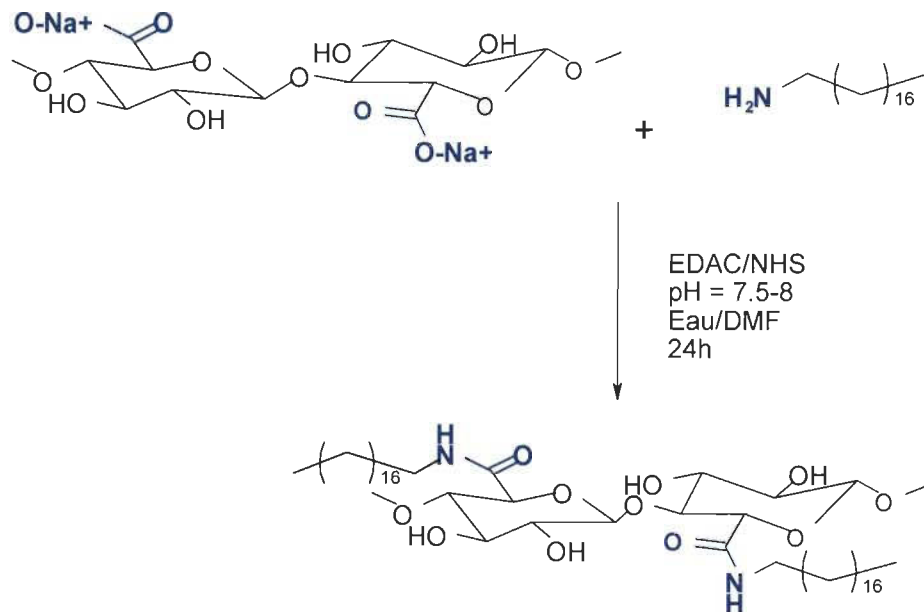


Figure 4-4 Réaction d'amidation de nanocelluloses par SA

La réaction entre les groupements hydroxyles de la nanocellulose et l'AKD donne lieu à la formation d'une liaison β -céto ester résultante de l'ouverture du cycle lactone. Le schéma de la réaction est présenté à la figure 4-5.

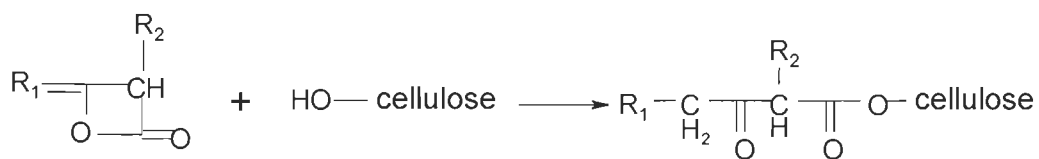


Figure 4-5 Réaction de l'AKD avec les hydroxyles de la nanocellulose

4.2.2.2.1 Mode opératoire

Dans un premier temps, faire chauffer le DMAC (diméthylacétamide) à $T = 75^\circ\text{C}$. Puis, ajouter le gel de nanocellulose à 1140 mmol/kg (1 éq, $2,55 \times 10^{-4}$ mol) et on agite durant 30 minutes.

Cette étape est importante puisqu'elle va permettre de pouvoir gonfler les fibres de la cellulose et rendre les groupements hydroxyles plus accessibles pour la réaction d'estérification. Ensuite, on ajoute 1 mL de méthyle imidazole (MEI) afin de rendre les groupements hydroxyles plus réactifs et on agite la suspension pendant une heure. En dernier lieu, on ajoute l'AKD à 19% (1 éq.) et on laisse la réaction se poursuivre pendant 1 nuit.

Par la suite, le milieu réactionnel est filtré, et subit une série de trois lavages à l'éthanol (pour éliminer tout l'AKD qui n'a pas réagi et celui qui se serait adsorbé physiquement). Le gel de nanocellulose modifié par l'AKD est alors séché dans un four à air forcé.

4.2.2.3 Greffage du polycaprolactone-diol sur les nanocelluloses oxydées par estérification directe

4.2.2.3.1 Mode opératoire

Dans un ballon, 1.620 g de p-toluènesulfonyl-polycaprolactone est dissout dans l'éthanol (15 mL) puis 500 mL de la suspension aqueuse de nanocelluloses à 0.2% est ajoutée. La réaction se déroule en milieu alcalin. Après 36 heures de réaction à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau et de l'éthanol afin d'enlever le sel formé (tosylate de sodium) et le polymère non greffé, puis séché sous vide avant d'être caractérisé. La réaction est présentée à la Figure 4-6.

4.2.2.4 Greffage du polycaprolactone-diol sur les nanocelluloses oxydées par click-chemistry

4.2.2.4.1 Synthèse de précurseur portant la fonction alcyne par amidation TONC-PR

Dans un ballon, sont introduit 25 mL d'une suspension aqueuse de nanocelluloses oxydées à 0.2% (50 mg en matière sèche), 6 mL de la solution tampon de MES (50 mM,

pH =4), 120 mg d'EDAC/HCl, 72 mg de NHS et 60 μ L de propargylamine. Ensuite, le mélange est porté sous agitation à la température ambiante.

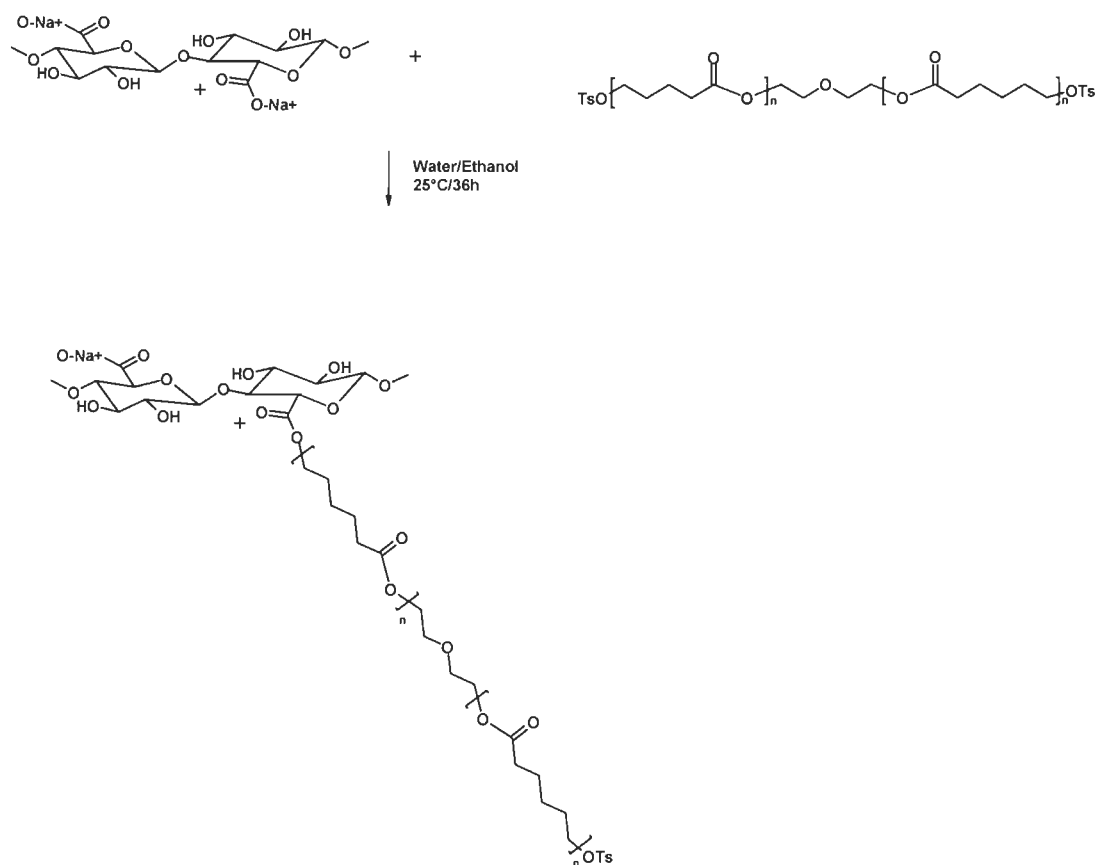


Figure 4-6 Synthèse proposée pour le greffage de PCL par voie d'estérification

Après 24 heures de réaction (Figure 4-7), la suspension est introduite dans une membrane (12-14 kDa) et soumise à une dialyse pendant une journée dans un bain contenant une solution saturée de NaCl. Puis, la suspension subit une deuxième dialyse dans l'eau distillée pendant trois jours. Finalement, les nanocelluloses modifiées sont séchées par lyophilisation avant d'être caractérisées.

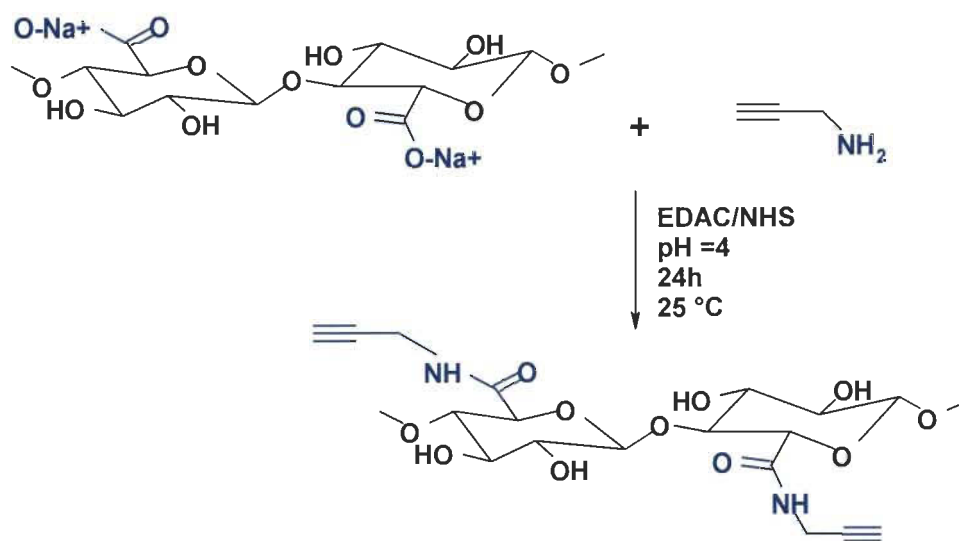


Figure 4-7 Amidation de nanocelluloses par le propargylamine

4.2.2.4.2 Synthèse de précurseur portant la fonction alcyne par estérification TONC-undécynoate

Le greffage du bras espaceur (10-undécyn-1-ol) sur les nanocelluloses est réalisé en deux étapes. Dans un ballon contenant 4.1 grammes de 10-undécyn-1-ol, 2.3 grammes de triméthylamine et 0.402 grammes de 4-diméthylaminopyridine sont dissout dans le dichlorométhane (50 mL), puis la solution est refroidie dans un bain de glace. Le chlorure de tosylole (8.00 g, 42.0 mmol) en solution dans 50 mL de CH_2Cl_2 est alors ajouté en goutte à goutte sur une durée de 40 minutes au mélange réactionnel. Après 4 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé sur une solution saturée de carbonate de sodium (200 mL). Le (11-(4-méthylbenzènesulfonyl)-1-undécyne) est alors extrait par CH_2Cl_2 , séché sur du sulfate de magnésium anhydre, filtré puis concentré sous vide.

La deuxième étape consiste à estérifier les nanocelluloses par le bras tosylé. Dans un ballon contenant 1 litre de nanocellulose à 0.2%, est introduit 2 grammes de

11-(4-méthylbenzènesulfonyl)-1-undécyne. Après 36 heures de réaction à 50 °C, les nanocelluloses estérifiées sont isolées par filtration et précipitées dans l'eau, lavées plusieurs fois avec de l'eau et de l'éthanol puis séchées à 50°C pendant 48 heures avant d'être caractérisées. La réaction est illustrée à la figure 4-8.

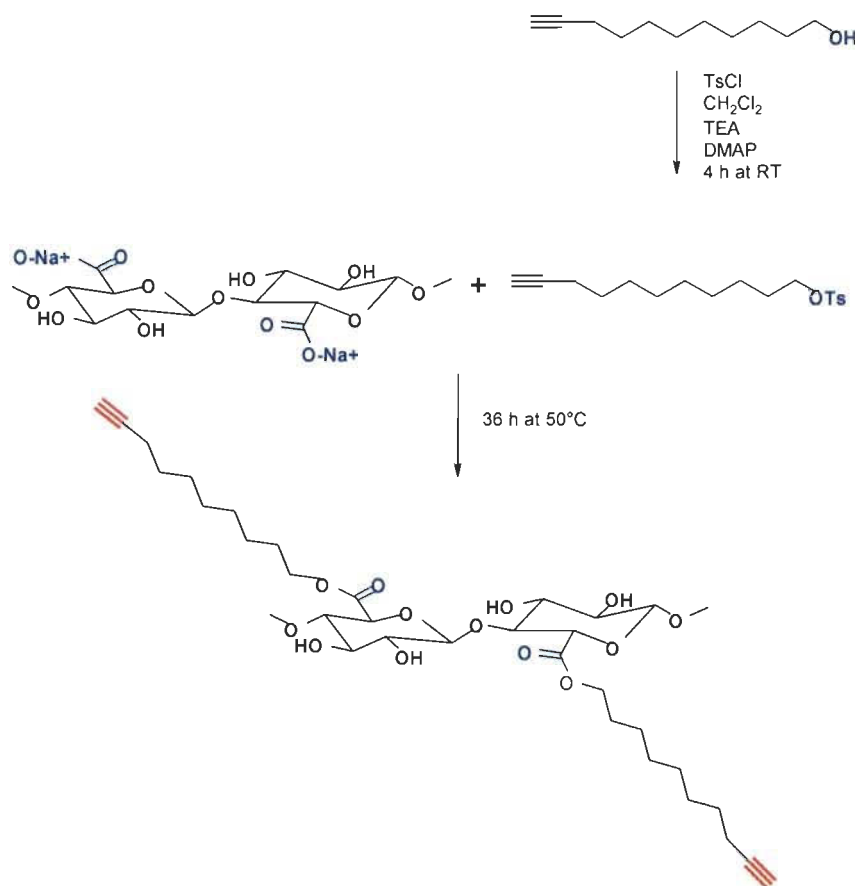


Figure 4-8 Estérification de nanocelluloses par le 10-undécyn-1-ol

4.2.2.4.3 Synthèse d'azido-polycaprolactone PCL-N₃

L'azidation de PCL est réalisée en deux étapes tel que proposé par Krouit et al. [197] (Figure 4-9). Dans un ballon, sont introduits le THF (40 mL), la polycaprolactone et la triéthylamine (5 éq./PCL). Le chlorure de tosyloxy (5 éq./PCL) en solution dans 40 mL de THF est alors ajouté au goutte à goutte à 8 °C. Après 24 heures de réaction, le mélange

réactionnel est filtré puis précipité dans 300 mL de diéthyléther froid. Le *p*-toluènesulfonyl-polycaprolactone est alors isolé par filtration puis séché sous pression réduite. La deuxième étape consiste à convertir le toluènesulfonyl-polycaprolactone en azido-polycaprolactone. Dans un ballon, le *p*-toluènesulfonyl-polycaprolactone est dissout dans le DMF (50 mL) puis l'azoture de sodium (2 éq./polycaprolactone) est ajouté. Après 24 heures de réaction à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré puis précipité dans 300 mL d'hexane froid. L'azido-polycaprolactone est alors isolé par filtration puis séché sous pression réduite.

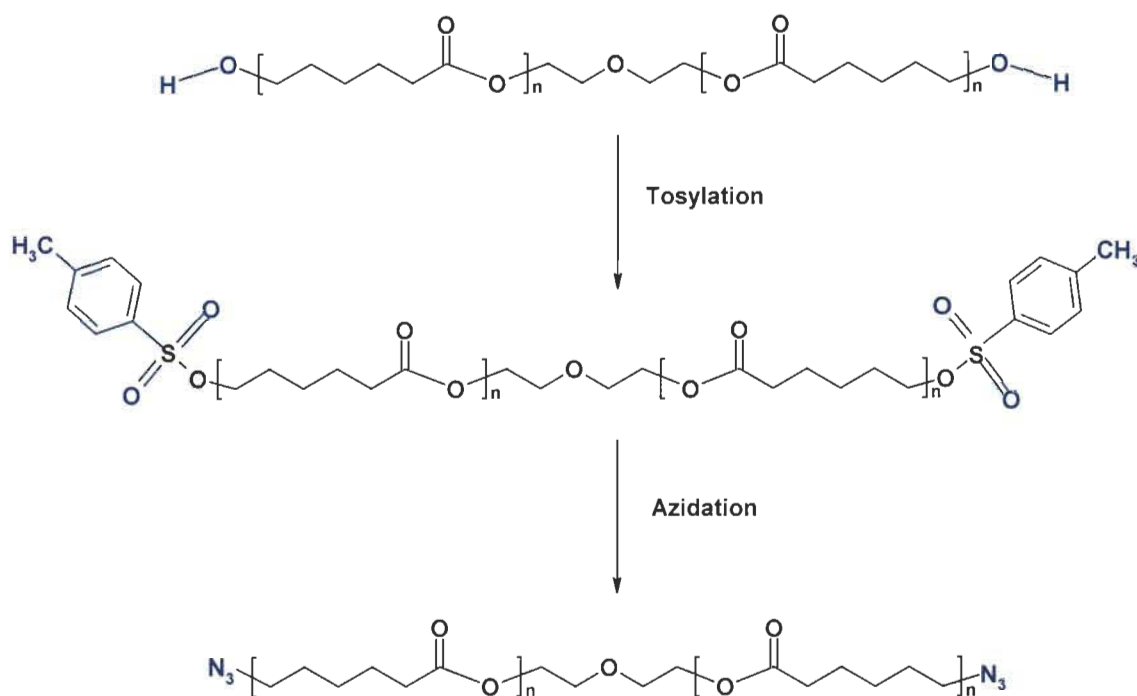


Figure 4-9 Azidation de polycaprolactone

4.2.2.4.4 Couplage de PCL-N₃ avec TONC-PR via click-chemistry

Dans un ballon, sont introduits le THF (20 mL), 103 mg de nanocelluloses propargylées, 192 mg de polycaprolactone azidé en présence de sulfate de cuivre (pentahydrate) 7.5% w/v et 120 μ L de l'acide ascorbique. Après 48 heures de réaction à 25 °C et à

l'obscurité, la nanocellulose greffée est isolée par filtration. Après deux extractions (Soxhlet) successives au dichlorométhane et à l'eau, les nanocelluloses modifiées sont séchées pendant 24 heures à 50 °C. La réaction est présentée dans la figure 4-10.

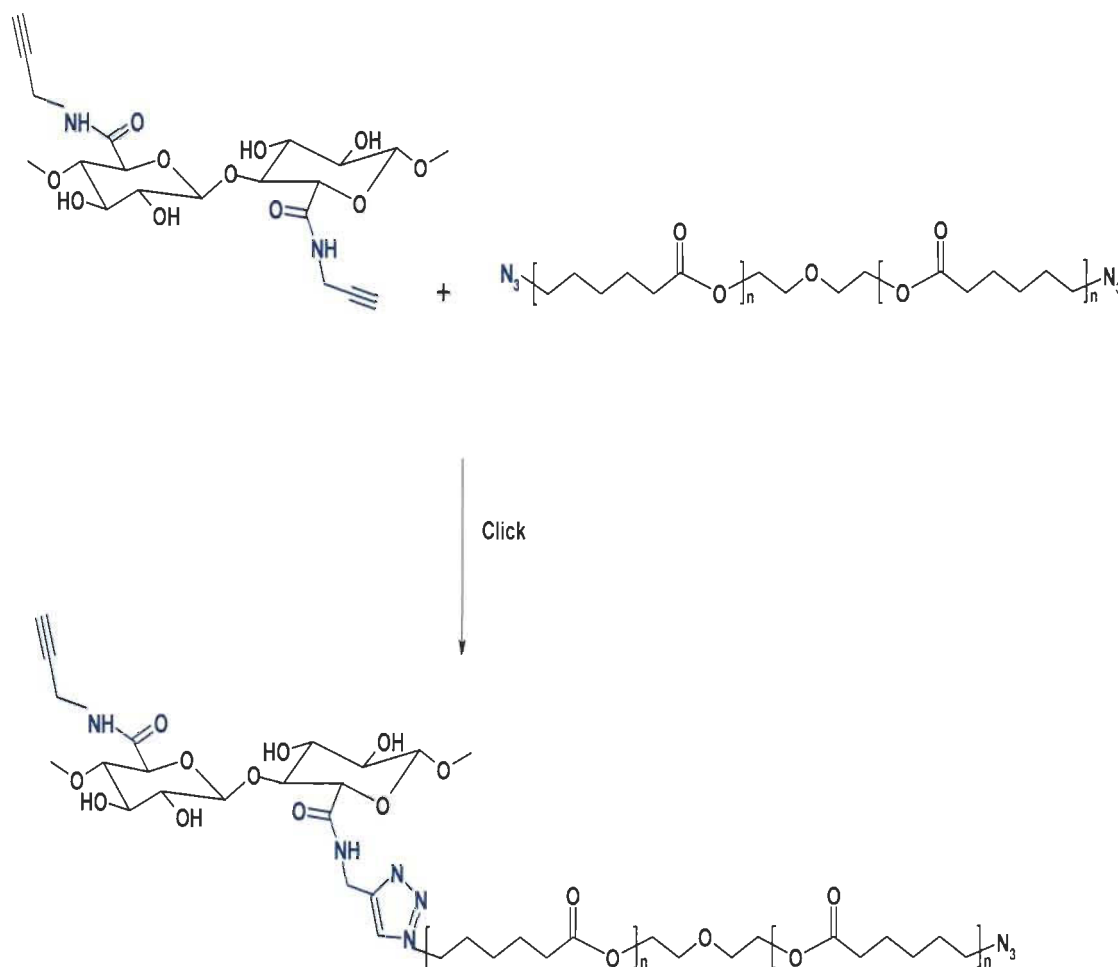


Figure 4-10 Réaction de click entre les nanocelluloses propargylées et l'azido-polycaprolactone

4.2.2.4.5 Couplage de PCL-N₃ avec TONC-Undécynoate via click-chemistry

Dans un ballon, sont introduits le THF (20 mL), un gramme de nanocelluloses estérifiées, 1.62 g de polycaprolactone azidé en présence de sulfate de cuivre (pentahydrate) 7.5% w/v (170 µL) et de l'acide ascorbique (250 µL).

Après 48 heures de réaction à 25 °C et à l'obscurité, la nanocellulose greffée est isolée par filtration. Après deux extractions (Soxhlet) successives au dichlorométhane et à l'eau, les nanocelluloses modifiées sont séchées pendant 24 heures à 50 °C. La réaction est présentée dans la figure 4-11.

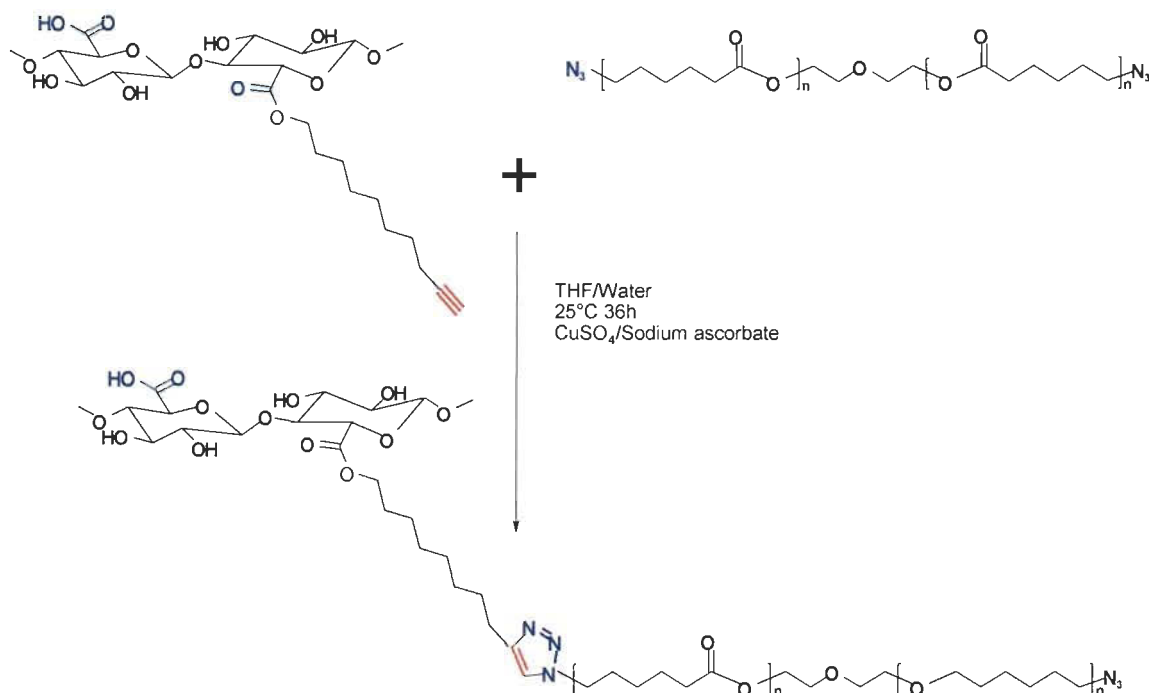


Figure 4-11 Réaction de click entre les nanocelluloses estérifiées et l'azido-polycaprolactone

4.3 Caractérisation

4.3.1 Calcul de la siccité

La mesure de siccité permet d'obtenir le pourcentage de matière sèche par 100 g de matière humide. Il est possible d'obtenir la mesure de la siccité en faisant sécher la pâte

humide dans une étuve à 105 °C durant 12 heures. La siccité est calculée selon l'équation 3-1 suivant la masse de pâte humide et la masse de pâte séchée.

$$\text{Siccité (\%)} = \frac{\text{Poids de matière sèche} - \text{Poids de la tare sèche}}{\text{Poids de matière humide} - \text{Poids de la tare humide}} \times 100$$

4.3.2 Détermination de la quantité des groupements carboxyles

La quantité de groupements carboxyles a été déterminée avec un titrage conductimétrique basé sur la méthode de Saito et al. [239]. Un échantillon de 10 grammes sec de pâte a été mis en suspension deux fois dans 250 mL de HCl (0.1 M) durant 45 minutes. Par la suite, la pâte est filtrée et lavée avec 500 mL d'eau déminéralisée, avant d'être remise en suspension dans 450 mL d'une solution de chlorure de sodium 0.001 M et 5 mL d'acide chlorhydrique 0.1 M pour le titrage conductimétrique. Le titrage a été effectué en utilisant un titreur automatique (Brinkmann, modèle Metrohm) et un conductimètre (Thermo Orion, modèle 150) couplés à un ordinateur (Figure 4-12).

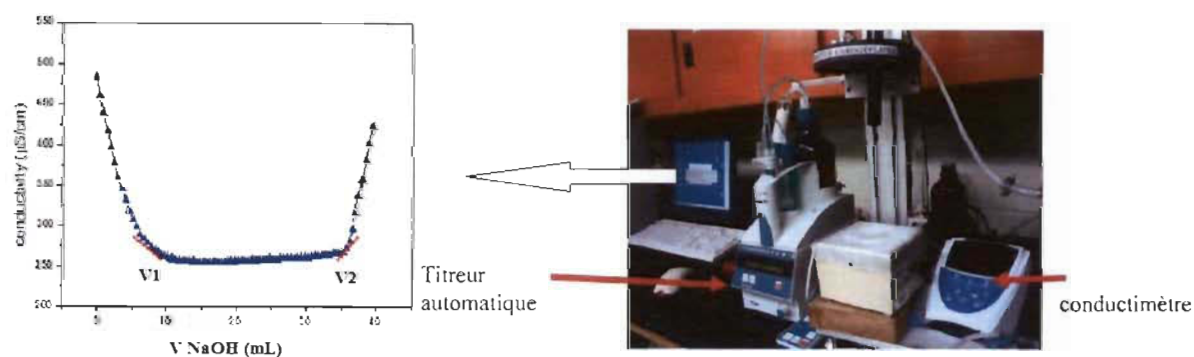


Figure 4-12 Méthode du dosage conductimétrique

Nous pouvons observer trois zones sur la courbe du dosage :

- Première zone de 0 à 7 mL de NaOH : cette zone correspond à la neutralisation de l'acide chlorhydrique présent en excès et des sulfonates. Les ions H^+ qui ont

une conductivité très élevée ($H^+ = 35 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$) sont neutralisés par l'ajout de soude, ce qui explique la forte diminution de la conductivité de la solution. Une fois neutralisé, nous observons un plateau correspondant à la deuxième zone.

- ✚ Deuxième zone de 7.5 à 35 mL de NaOH : cette zone correspond au dosage des carboxylates. ($\text{COO}^- = 4.09 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$). L'ajout des ions Na^+ ($\text{Na}^+ = 5 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$) qui ont sensiblement la même conductivité que les ions COO^- , se compensent. Cela conduit à une conductivité constante jusqu'à saturation des groupements carboxylates.
- ✚ Troisième zone de 36 à 40 mL de NaOH : cette zone correspond à l'excès de soude. Les ions OH^- ($\text{OH}^- = 19.0 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$) sont introduits en excès, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité.

La quantité de groupements carboxyles a été calculée selon l'équation suivante :

$$x = \frac{C_{\text{NaOH}} * (V_2 - V_1)}{m_{\text{Pâte sèche}}}$$

Où C_{NaOH} : Concentration de la soude, V_1 : volume de la soude nécessaire (L) pour neutraliser les protons de l'acide, V_2 : volume de la soude nécessaire (L) pour neutraliser les protons des groupements carboxyliques et $m_{\text{Pâte sèche}}$: masse de pâte dosée sèche en kilogramme.

Le degré d'oxydation est donné par la relation suivante :

$$DO = \frac{162 \times C_{\text{NaOH}} \times (V_1 - V_2)}{m_{\text{Pâtesèche}} - 36 \times C_{\text{NaOH}} \times (V_1 - V_2)}$$

Le nombre 36 représente la différence entre la masse moléculaire d'une unité glucosidique et celle de sel de sodium d'un acide glucuronique.

162 : la masse molaire d'une unité glucosidique

Le rendement de l'oxydation est donné par la relation suivante :

$$\rho = \frac{\text{massesèche récupérée de la pâte oxydée}}{\text{masse initiale}} * 100$$

4.3.3 Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation (DP) de la pâte oxydée et non oxydée a été déterminé par viscosimétrie capillaire. Le solvant utilisé est le cupriéthylènediamine (CED) à 0.50 M. L'essai a été effectué avec un viscosimètre de type Ostwald à 25 °C dont la constante du viscosimètre est 0.09335 cP/sec. L

Selon la méthode d'Evans et al. (SCAN-CM 15 :88) [240] :

$$DP^{0.95} = 1.65 * [\eta] \text{ Avec } [\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C} \text{ et } \eta_r = \frac{t}{t_0}$$

DP : le degré de polymérisation

$[\eta]$: viscosité intrinsèque de la solution en mL/g

$[\eta_{sp}]$: viscosité spécifique

$[\eta_r]$: viscosité relative

t : temps d'écoulement de la solution de nanocellulose

t_0 : temps d'écoulement du solvant

4.3.4 Détermination du rendement de greffage par gravimétrie

On définit le rendement de greffage comme étant le gain de poids expérimental, autrement dit, la prise de masse pendant la réaction de greffage rapportée à la masse initiale de nanocelluloses soit :

$$G = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right)$$

Avec

G : le gain en masse

m_f : la masse de nanocelluloses après greffage

m_i : la masse initiale de nanocelluloses avant greffage

Les masses de nanocelluloses m_i et m_f ont été mesurés en mg sur des substrats séchés en étuve pendant 12 heures à 60°C.

4.3.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Pour mettre en évidence le greffage sur les nanocelluloses oxydées, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Spectrophotomètre infrarouge Perkin Elmer System 2000 FTIR). Cette technique nous permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire.

Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres mesurent les nombres d'ondes (cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant ainsi une identification des groupements chimiques. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre infrarouge Perkin-Elmer 2000 à transformé de fourrier en mode de transmission à partir de pastilles de KBr (1 mg d'échantillon + 99 mg de KBr). Les spectres sont tous enregistrés en réalisant 32 acquisitions entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

4.3.6 Résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN)

Les spectres du C^{13} à l'état solide avec polarisation croisée et rotation à l'angle magique ont été réalisés par Mr Pierre Audet de l'Université Laval à Québec. L'appareil utilisé est un spectromètre Bruker MSL 70 MHz ou DMX 100 MHz (Bruker Biospin Inc, Milton, ON, Canada). Les échantillons ont été placés dans un rotor en zirconium. La fréquence de rotation est comprise entre 4 et 10 kHz. Les spectres ont été enregistrés avec un temps de contact de 1 ms.

4.3.7 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les images de nos échantillons provenant d'un microscope électronique à transmission (MET) ont été enregistrées en utilisant un microscope Philips EM 208S fonctionnant à 80 kV. Des gouttes de la suspension de notre échantillon dans l'eau ont été déposés sur leur déchargées carbone revêtu grilles de microscopie électronique, et l'excès de liquide a été absorbé par un morceau de papier filtre. Afin de distinguer les détails de nos échantillons, soit une baisse de 2% acétate d'uranyle coloration négative a été ajoutée avant le séchage. L'excès de liquide a été éliminé, et on laisse le film restant sécher avant de procéder à l'observation de notre film avec le TEM.

4.3.8 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

L'appareil utilisé dans le cadre de notre étude est le MEB JEOL-JSM 5500. La résolution maximale est de 3 nm à 25 kV. La tension d'accélération pour nos échantillons était de 15.0 kV. Nous avons utilisé une unité de couchage PS-2 pour déposer notre couche d'or sur nos échantillons. L'appareil nous permet un grossissement pouvant varier d'un facteur 12 à un facteur 300 000.

4.3.9 Spectroscopie de photoélectrons XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) nous permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium sont détectables. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette technique d'analyse est non destructive.

Nos analyses XPS ont été effectuées avec un spectromètre Kratos (Kratos Analytical) en utilisant une source de rayons X monochromatique alpha (AlK) ($k = 1486.6$ eV) avec une puissance de 225 W, à un angle de séparation de 90° par rapport à la surface de l'échantillon. Les analyses à basse résolution ont été prises avec un eV. Les spectres à haute résolution ont été pris avec une fente de 0.1 eV et 40 eV énergie de passage dans l'analyseur. La zone d'analyse a été inférieure à 1 mm^2 et des mesures ont été prises à deux endroits différents sur chacune des faces touchantes de nos échantillons de TOCgel (pur et modifié). Les données recueillies ont été analysées en utilisant le logiciel Vision la version 2.1.3 et CASA XPS version 2.3.

4.3.10 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Cette technique nous permet d'enregistrer les variations de masse d'un échantillon en fonction du programme de température qui lui est appliqué. L'échantillon à analyser est placé dans la nacelle d'une balance de précision. La nacelle est ensuite introduite dans un

four qui permet de soumettre l'échantillon à un programme de température tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. Les expériences peuvent être réalisées sous atmosphère oxydante ou inerte. Les analyses ont été effectuées sur un appareil Diamond Pyris TGAIDT A de PerkinElmer, avec des températures allant de 105°C jusqu'à 575°C (5 °C/rmn) et sous condition inerte (azote) et puis de 575 jusqu'à 1000 °C (10 °C/rmn) sous air pour avoir une dégradation totale. Une étape au préalable, de 15 minutes, est nécessaire pour le séchage du produit. Celle-ci permet de passer de 30°C à 105°C afin de s'assurer qu'il n'y ait plus d'eau dans l'échantillon.

4.3.11 Angle de contact

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle nous permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. L'hydrophobie de nos échantillons après modification chimique a été caractérisée par la mesure d'angle de contact en utilisant un système FTA 4000 Micro drop. Les angles de contact sont mesurés à partir de 5 gouttes déposées en différents endroits sur chaque échantillon considéré et une valeur moyenne a été calculée.

Ce chapitre décrit le matériel, les protocoles expérimentaux et techniques utilisés pour la production des nanocelluloses, les modifications structurales induites par les réactions d'estérification, d'amidation et de click chemistry. Le chapitre contient également la description des méthodes de caractérisation qui ont servis à l'obtention des informations d'ordre structural.

Les prochains chapitres présentent les résultats concernant de l'optimisation du procédé d'obtention des nanocellulose et les modifications chimiques apportées à celles-ci. Nous

évaluons également la possibilité de recycler le catalyseur TEMPO, notre attention porte principalement sur son efficacité après un certain temps d'entreposage.

La plupart des polymères de grande diffusion sont synthétisés à partir des ressources pétrolières. Du fait de la limitation des stocks et des nouvelles normes environnementales, la recherche s'est concentrée ces dernières années sur la valorisation de matériaux polymères produits par la nature de façon pérenne, comme la cellulose. Cependant, leur usage et leur transformation présentent plusieurs contraintes principalement liées à leurs structures morphologiques et chimiques très spécifiques. Bien qu'utilisée depuis des siècles dans la papeterie, la cellulose fait toujours l'objet de nombreuses études scientifiques et techniques visant à améliorer, diversifier et simplifier son utilisation. Dans la majorité des cas, la cellulose ne peut être utilisée sous sa forme fibrillaire naturelle, excepté pour les applications en fibres de renforcement ou textile (cas du coton, du lin, du chanvre...). Elle ne peut pas non plus être fondue comme la plupart des polymères semi cristallins et sa transformation doit donc être précédée d'une étape de dérivation. Cependant, sa structure complexe n'offre pas une grande accessibilité aux réactifs et de nombreuses études ont été menées afin de mieux comprendre comment modifier cette structure pour améliorer son accessibilité tout en préservant au maximum les propriétés originelles du matériau. D'où l'idée d'oxyder la cellulose avec le système TEMPO/NaBr/NaOCl afin de produire les nanocelluloses oxydées portant des charges négatives qui facilitent leurs individualisations. Cette oxydation a été réalisée en présence des ultrasons dans le but d'optimiser la consommation de réactifs chimiques ainsi que l'énergie utilisée.

L'avantage que présentent ces nanocelluloses contrairement à la cellulose nanocristalline, est la coexistence de la phase amorphe et cristalline, de plus, ses dimensions par rapport à celles de la cellulose naturelle, donne plus d'accessibilité aux autres molécules. Le chapitre suivant est consacré à la détermination des conditions optimales de production des nanocelluloses oxydées.

CHAPITRE 5 : OPTIMISATION DU PROCÉDÉ TEMPO POUR LA FABRICATION DES NANOCELLULOSES DANS LE SONORÉACTEUR PILOTE

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats concernant l'optimisation des réactions d'oxydation de la cellulose par le radical 4-acétamido-TEMPO en présence des ultrasons qui ont été effectuées dans un sonoréacteur en mode continu (capacité de 45 L). Nous avons utilisé le 4-acétamido-TEMPO principalement par son niveau de solubilité en milieu aqueux et sa sélectivité chimique pour le carbone C6 de la cellulose. Dans ce contexte, nous avons étudié l'effet de la concentration des réactifs NaBr, NaOCl et TEMPO sur l'efficacité de la réaction d'oxydation par le système TEMPO/NaBr/NaOCl (Figure 5-1).

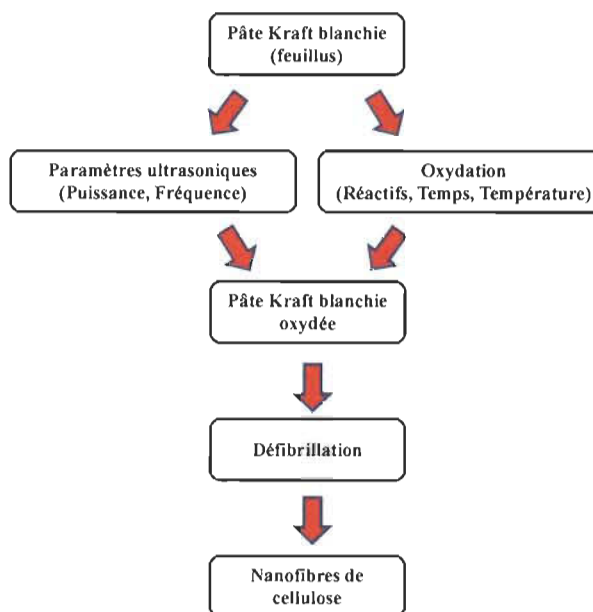


Figure 5-1 Effet des paramètres réactionnels sur la réaction d'oxydation

En se basant sur les travaux effectués au sein de l'équipe du professeur Daneault [1,2] sur l'optimisation des paramètres d'oxydation de la pâte Kraft dans un bain ultrasonique (capacité de 2 Litres), et en se référant aux travaux effectués par Paquin [3] et Loranger [4] dans le sonoréacteur pilote, nous pouvons constater que les paramètres ultrasoniques optimaux sont une fréquence de 170 kHz et une puissance de 125 W. En ce qui concerne les paramètres réactionnels d'oxydation une température de 25 °C et un temps de 90 minutes ont été identifiés. En utilisant ces paramètres, nous avons étudié l'effet de la concentration des réactifs chimiques (NaBr, TEMPO, et NaOCl) sur les réactions d'oxydation TEMPO dans le sonoréacteur afin de réduire le coût de la consommation des produits chimiques utilisés. Ces paramètres ont été identifiés comme étant les principaux facteurs influençant la quantité de carboxyles formée sur la cellulose. De plus, il faut noter que l'oxydation sous ultrasons contribue à une augmentation significative du taux de carboxylates de 200 mmol/kg par rapport à celle sans ultrasons, ce qui présente une augmentation de 30 %. Ceci peut être expliqué par des phénomènes physiques, comme des ondes de choc, les micro-jets et les collisions entre particules à haute vitesse, causées par les ultrasons, ce qui entraîne une augmentation de la surface spécifique des fibres et par conséquent, l'amélioration de la réactivité au sein du système TEMPO / NaOCl / NaBr. Dans le même contexte, le rendement des pâtes oxydées par le système TEMPO en présence des ultrasons n'a pas été affecté. Ceci nous indique clairement que la cavitation acoustique n'a aucun effet sur la dégradation des chaînes de la cellulose oxydée [5].

En termes d'économie, nous avons réussi à recycler l'agent d'oxydation (TEMPO) grâce à un système membranaire tout en conservant sa stabilité chimique ainsi que sa réactivité.

L'optimisation de la concentration des réactifs et la réutilisation de la solution de TEMPO présent dans le filtrat après l'oxydation font du sonoréacteur un moyen efficace et économique pour produire des nanocelluloses à une échelle pilote.

5.1 Influence de la concentration de l'hypochlorite de sodium (NaOCl)

Afin d'étudier l'effet de la concentration de NaOCl sur le processus d'oxydation, une série des réactions d'oxydation a été réalisée en maintenant la concentration des autres réactifs constant TEMPO (9.2 g) et NaBr (25.4 g). Les réactions d'oxydation ont été réalisées sans ultrason et avec ultrasons (170 kHz / 125 W) pendant une durée de 90 minutes à une température de 25 °C. La teneur en carboxylates et le degré de polymérisation DP des échantillons obtenus avec les conditions réactionnelles sont présentés dans le tableau 5-1.

Tableau 5-1 Oxydation de la cellulose avec et sans ultrasons en fonction de la concentration en NaOCl.

TEMPO (9.2 g); NaBr (25.4 g); 170 kHz, 125 W; 25 °C et 90 min.				
NaOCl (mmol/g)	Rapport molaire NaOCl/OH _(C6)	Puissance (W)	Teneur en carboxylates (mmol/kg)	DP
<u>0</u>	0 :1	0	63 ± 5	1111 ± 49
1.25	0.2 :1	0	560 ± 16	245 ± 14
<u>1.25</u>	0.2 :1	125	578 ± 6	245 ± 4
2.5	0.4 :1	0	711 ± 21	222 ± 3
<u>2.5</u>	0.4 :1	125	920 ± 7	219 ± 3
3.75	0.6 :1	0	850 ± 8	-
<u>3.75</u>	0.6 :1	125	1085 ± 31	-
5	0.8 :1	0	863 ± 5	226 ± 3
<u>5</u>	0.8 :1	125	1080 ± 7	227 ± 10
6.15	1 :1	0	855 ± 16	-
<u>6.15</u>	1 :1	125	1100 ± 70	-
9.25	1.5 :1	0	825 ± 2	237 ± 8
<u>9.25</u>	1.5 :1	125	1074 ± 3	228 ± 4
12.3	2 :1	0	847 ± 13	232 ± 8
<u>12.3</u>	2 :1	125	1097 ± 12	215 ± 4

Les résultats obtenus nous démontrent bien que la teneur en carboxylates dépend fortement de la concentration de NaOCl. Des tendances similaires ont été observées par Saito et Isogai [6], qui ont constaté que dans une oxydation TEMPO, deux moles de NaOCl sont nécessaires pour la conversion d'une mole des groupements hydroxyles primaires C6 de la cellulose en groupements carboxylates par l'intermédiaire des groupements aldéhydes. De plus, nous pouvons constater que la teneur en carboxylates augmente jusqu'à une certaine concentration en NaOCl de 3.75 mmol/g et demeure relativement constante à des concentrations plus élevées. La tendance de l'évolution de la teneur en carboxylates est comparable dans les deux cas (avec et sans ultrasons), sauf que l'oxydation avec les ultrasons a généré 30% de plus en carboxylates. Ces résultats s'expliquent par une plus grande facilité d'accès des réactifs aux hydroxyles C6 causé par l'effondrement de bulles de cavitation dans le milieu réactionnel en présence des oxydants. De plus, une concentration en NaOCl de 3.75 mmol/g est nécessaire pour observer l'efficacité des ultrasons dans ces conditions particulières. À des concentrations plus faibles, par exemple 1.25 mmol/g, les ultrasons n'ont aucun effet sur la formation des carboxylates.

Dans le cas du degré de polymérisation, les résultats indiquent que le DP de la pâte d'origine a chuté de 1111 à environ 245 après 90 minutes d'oxydation ce qui signifie une diminution de la longueur chaîne. La baisse du DP est due au début de la formation de nanofibres dans l'étape de l'oxydation. Des tendances similaires ont également été obtenues par Kitaoka et al. dans le cas de l'oxydation de la pâte kraft de feuillus blanchis avec différentes concentrations en NaOCl [7] et par Saito et Isogai, dans le cas de linter de coton [8].

Nos résultats, nous indiquent que la présence d'ultrason n'a aucun effet négatif supplémentaire sur le DP avec la présence de NaOCl (Tableau 5-1).

5.2 Influence de la concentration du bromure de sodium (NaBr)

Bien que, des concentrations catalytiques de NaBr et TEMPO sont nécessaires pour la réaction d'oxydation avec le système TEMPO/NaOCl/NaBr, ces deux réactifs ont une influence significative sur le résultat de la réaction s'ils ne sont pas suffisamment dosés. Dans cette optique, nous avons étudié l'effet de la quantité de NaBr sur le taux de carboxylates formés suite à l'oxydation TEMPO de la pâte Kraft. Le tableau 5-2 présente les résultats de l'effet de la quantité de NaBr sur la teneur en carboxylates et le rendement de l'oxydation de la pâte Kraft avec ultrasons.

Tableau 5-2 Taux de carboxylates et rendement en fonction du NaBr

TEMPO (9.2 g); NaOCl (3.75 mmol/g); 170 kHz, 125 W; 25 °C et 90 min.		
NaBr (g/400 g de pâte sèche)	Teneur en carboxylates (mmol/kg)	Rendement (%)
6.4	670 ± 11	98.5
12.6	850 ± 14	96.1
25.4	1110 ± 20	93.2
50.8	1387 ± 22	86.1

En analysant nos résultats nous pouvons constater que le NaBr a un effet significatif sur l'avancement de la réaction d'oxydation. La teneur en carboxylates a augmenté avec la concentration de NaBr tout en atteignant une valeur élevée en carboxylates de 1387 mmol/kg correspondante à l'ajout de 50 g de NaBr dans le milieu réactionnel. Cependant, le rendement correspondant à cette réaction d'oxydation est de 86 % montrant que la récupération de la pâte oxydée diminue avec des hautes concentrations en NaBr ce qui n'est pas souhaitable dans notre démarche expérimentale.

Ces résultats nous indiquent qu'il est logique de travailler avec une quantité de NaBr autour de 25.3 g avec laquelle, nous produisons suffisamment de carboxylates (~ 1110 mmol/kg) pour obtenir nos nanocelluloses et avec un rendement de 93 %.

En conclusion, le dosage de NaBr joue un rôle crucial en termes de quantité de carboxylates (COO^-) de la pâte oxydée. Selon les résultats obtenus, le dosage du NaBr peut être optimisé en fonction des propriétés désirées.

5.3 Influence de la quantité de TEMPO

Même si nous utilisons le TEMPO en quantité catalytique dans notre réaction, il est avantageux économiquement de réduire (~ 140 \$ Can/kg) sa présence dans le milieu réactionnel au minimum. Dans le cadre de cette section, nous avons optimisé sa consommation, et essayer de le récupérer à la fin de la réaction d'oxydation afin de pouvoir le réutiliser dans d'autres réactions d'oxydation (TEMPO recyclé). Dans ce contexte, une série des réactions d'oxydation de la pâte Kraft a été effectuée tout en variant la concentration de TEMPO, et en déterminant l'évolution du taux de carboxylates. Comme le montre la figure 5-2, nous pouvons constater que la concentration du TEMPO a un effet sur la cinétique de la réaction d'oxydation.

Plus la concentration de TEMPO utilisée est élevée, plus la quantité de carboxylates formés augmente. Avec ces conditions, il y a suffisamment de groupements carboxylates pour permettre une bonne répulsion entre les fibrilles [9] et produire assez de nanocelluloses. Selon Saito et al, un taux de carboxylate au-delà de 600 mmol/kg est suffisant pour permettre une défibrillation de la pâte oxydée, et produire assez des nanocelluloses [10]. De plus, l'importance de la concentration du TEMPO sur l'avancement de la réaction a d'ailleurs été démontrée dans les travaux de Sun et al. [11]. Dans le même contexte, les résultats montrent aussi que le DP diminue légèrement avec l'augmentation du TEMPO tout en atteignant des valeurs relativement constantes. Ceci

indique que l'ajout excessif de TEMPO n'influence pas significativement sur la dégradation des fibres de cellulose.

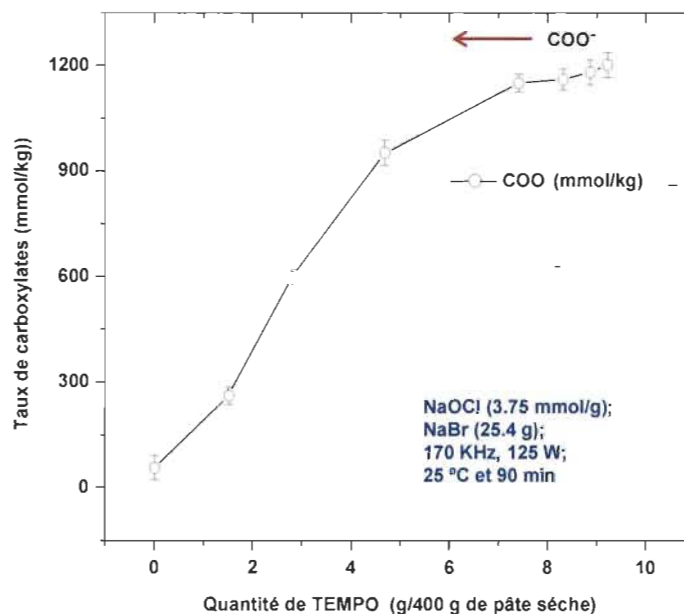


Figure 5-2 Taux de carboxylates en fonction de la concentration de TEMPO

Dans le but de réduire la consommation du TEMPO et de répondre aux normes de la chimie verte (rejet de TEMPO dans l'environnement), nous avons réalisés une série d'essais de recyclage du TEMPO après la réaction d'oxydation. Le TEMPO a été récupéré du filtrat par une simple filtration avec un système membranaire. Avec ce système membranaire nous avons obtenu un rendement de récupération de 80 %. Suite à cette récupération, nous avons entrepris une série d'oxydation avec le TEMPO recyclé afin de vérifier sa stabilité ainsi que sa réactivité chimique. Comme nous pouvons l'observer sur la figure 5-3, on peut constater que le TEMPO recyclé présente le même niveau de réactivité chimique que le TEMPO original. De plus, nous avons effectués des séries réactions d'oxydation avec le TEMPO recyclé en fonction du nombre de semaine d'entreposage de la solution de TEMPO recyclé (Figure 5-4). Le taux de carboxylates varie légèrement en fonction du temps d'entreposage du TEMPO. De tels

résultats nous démontrent bien que le TEMPO peut être entreposé pendant 40 jours et être réutilisé à nouveau sans perdre sa stabilité chimique comme agent d'oxydation. À noter que le TEMPO recyclé a été conservé à 4 °C afin de réduire le développement des champignons et des bactéries pendant la période d'entreposage.

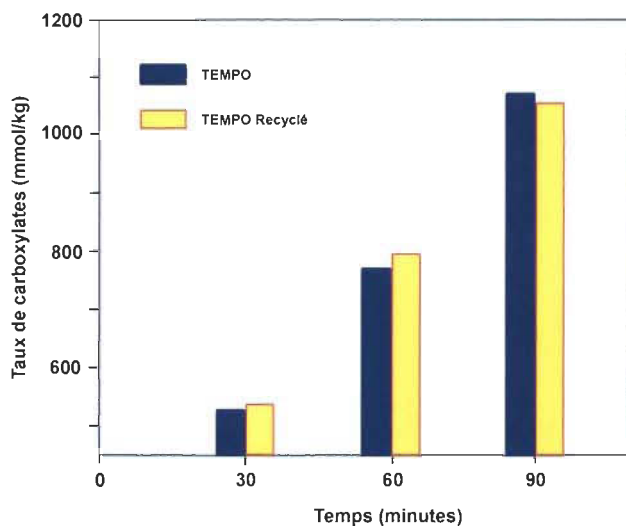


Figure 5-3 Taux de carboxylates avec du TEMPO recyclé

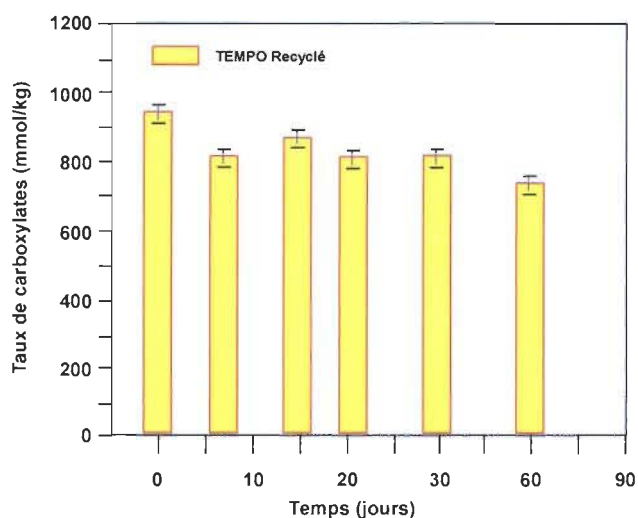


Figure 5-4 Taux de carboxylates en fonction du temps d'entreposage du TEMPO récupéré (essais sans ultrasons).

Malgré l'étude des paramètres réactionnels, le TEMPO et le NaBr demeurent un facteur important dans le coût du procédé. La réduction de ces réactifs durant le processus d'oxydation tout en maintenant une quantité élevée de carboxylates est indispensable pour envisager une production à l'échelle industrielle.

Afin d'atteindre cet objectif de réduction de la consommation de NaBr et de TEMPO utilisés dans le sonoréacteur pilote, nous avons entrepris une série d'expériences visant à optimiser le système réactionnel (NaBr, TEMPO). Pour cette partie de l'étude, nous avons fixé la concentration de NaOCl à 3.75 mmol/kg) à une température de 25 °C pour une période de 90 minutes. Le taux de carboxylates observé en fonction de la quantité de TEMPO et celle de NaBr sont présentés dans la figure 5-5.

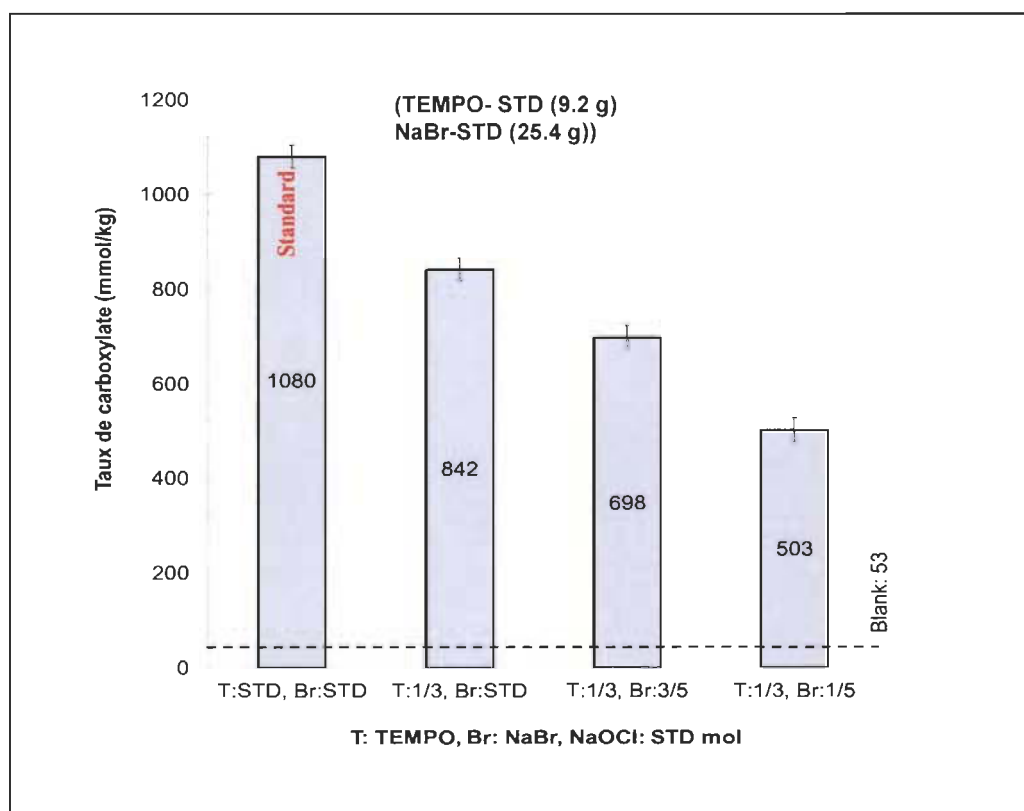


Figure 5-5 Taux de carboxylates en fonction de la réduction du TEMPO et du NaBr

La teneur en carboxylates diminue avec la réduction de TEMPO et NaBr. On peut constater qu'un taux de carboxylates acceptable (pour une défibrillation) de 689 mmol/kg (≥ 600 mmol/kg) a été obtenu avec 1/3 de TEMPO et 3/5 de NaBr, ces conditions du point de vue industriel sont très acceptables.

En conclusion, le sonoréacteur pilote s'avère un outil efficace pour l'oxydation de la pâte Kraft. Ce résultat peut se résumer par

- 🔥 un coût énergétique faible du sonoréacteur
- 🔥 une économie en terme de consommation des réactifs chimiques (TEMPO et NaBr) tout en maintenant un taux de carboxylate assez élevé pour produire des nanocelluloses.

Le sonoréacteur ainsi développé au sein de notre équipe de recherche nous montre un potentiel industriel pour produire des nanocelluloses oxydées à une échelle pilote.

5.4 Caractérisation des nanocelluloses oxydées

5.4.1 Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Selon Saito et al. [12,13], seuls les groupes hydroxyles de la surface de la pâte kraft sont oxydés en laissant intacts les domaines cristallins internes. La spectroscopie IR met en évidence l'oxydation de la pâte kraft par le système TEMPO/NaOCl/NaBr avec l'apparition de la bande acide à 1729 cm^{-1} . Cette dernière provient du traitement acide des groupements carboxylates (COO^- à 1609 cm^{-1}) résultante de l'oxydation sélective des alcools primaires en carbone C6 (Figure 5-6).

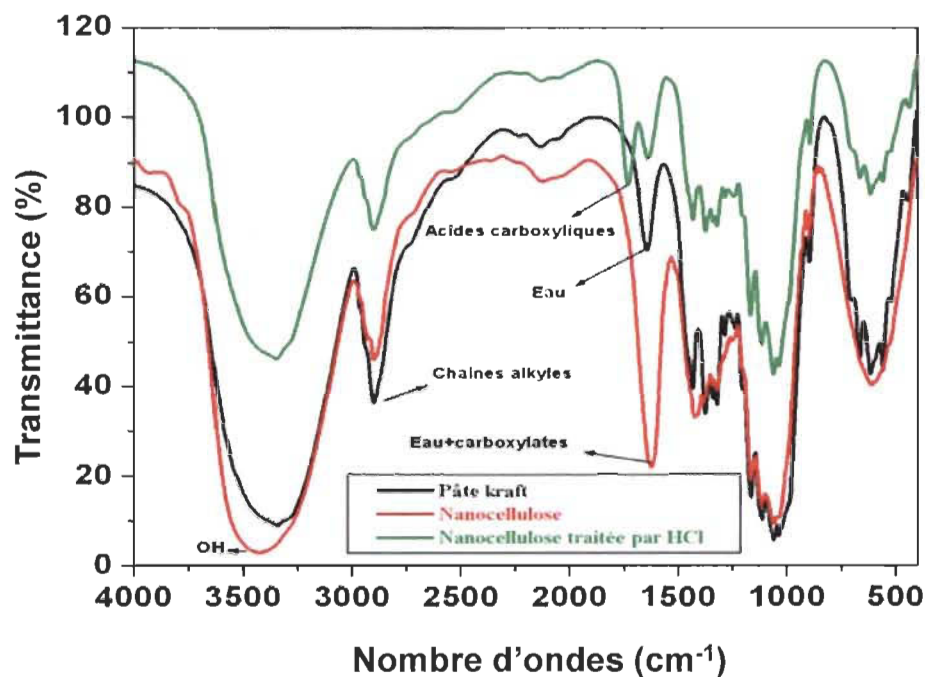


Figure 5-6 Spectre IR de la pâte kraft, de la nanocellulose oxydée et de la nanocellulose oxydée protonée par HCl

5.4.2 Analyse par microscopie électronique à transmittance

Dans le but de vérifier sa structure de taille nanométrique, la nanocellulose obtenue a été observée sous microscope électronique à transmission (TEM) (Figure 5.7). La micrographie TEM montre un certain nombre de nanocelluloses. Le diamètre et la longueur moyenne sont 4 ± 1 et 306 ± 112 nm respectivement. Ces dimensions de nanocelluloses individualisées étaient similaires à celle rapportées par Saito et al. [23, 205]. Le faible diamètre rend la dispersion presque transparente. Cependant, quelques imperfections de surface ont été observées, ce qui nous indique que les nanocelluloses subissent quelques dommages pendant le traitement mécanique dans le mélangeur.

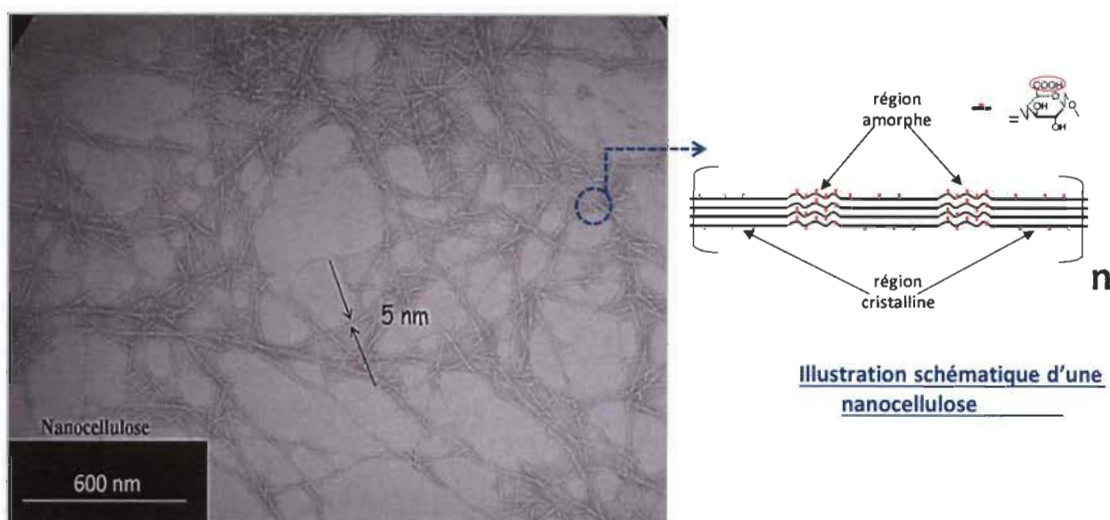


Figure 5-7 Micrographie MET de nanocelluloses obtenues par traitement mécanique de la pâte oxydée.

5.4.3 Analyse par RMN ^{13}C

Pour mettre en évidence la sélectivité de l'oxydation par le système TEMPO, autrement dit, confirmer l'absence de cétones et/ou carboxyles en C2 et C3, nos échantillons ont été soumis à l'analyse RMN ^{13}C (Fig 5.8). La figure 5.8 montre les spectres RMN ^{13}C de la pâte kraft (référence), de la pâte oxydée sans ultrasons et de la pâte oxydée avec les ultrasons. En plus des pics de résonance qui correspondent aux carbones C1 à C6 (habituellement observées dans le spectre RMN ^{13}C de la cellulose), un pic à 177 ppm a été obtenu dans les deux autres échantillons (oxydation avec et sans US), ce pic correspond au carbone C6 de la fonction acide.

Cependant, aucun pic de carbone correspond au carbonyle de cétones qui peuvent se former à C2 or C3 (200-210 ppm) par oxydation a été détecté [14], de plus, aucun pic supplémentaire dans le spectre correspond à l'oxydation avec les ultrasons a été obtenu comparé à celui sans ultrasons, cela confirme qu'en présence des ultrasons, l'oxydation TEMPO reste toujours sélective.

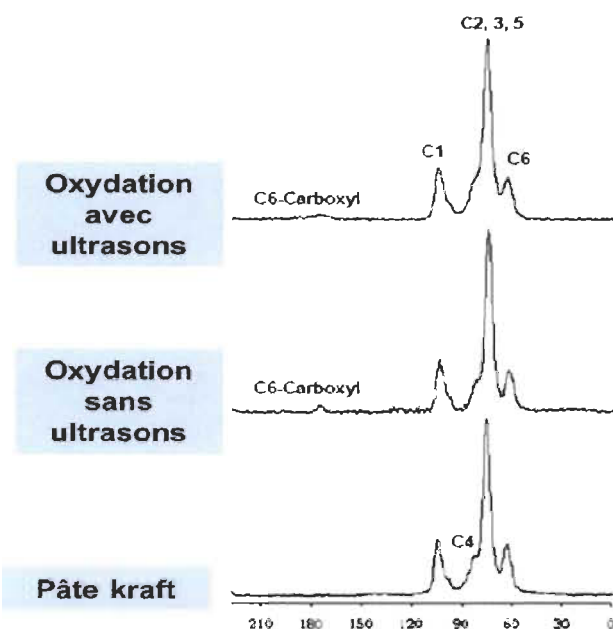


Figure 5-8 Spectres RMN ^{13}C de la pâte kraft (référence), de la pâte oxydée sans ultrasons et avec les ultrasons

5.5 Conclusion

Grâce au développement du sonoréacteur pilote en continu au sein du groupe de recherche du professeur Claude Daneault, on a réussi à produire à large échelle des fibres oxydées et des nanocelluloses en milieu alcalin fortement fonctionnalisées en surface par le système d'oxydation NaOCl/NaBr/TEMPO.

Cependant, en raison de la présence de ces groupements polaires (OH et COOH), son utilisation en tant qu'agent de renfort est limitée dans l'eau et les solvants polaires. Le paramètre prédominant en termes de propriétés mécaniques est l'interaction renfort/matrice. De bonnes propriétés d'adhésion doivent exister à l'interface pour que l'effort soit transmis de façon efficace de la matrice aux fibres et obtenir des composites

de qualité. Dans cette optique, l'objectif de notre travail consiste à modifier la chimie de surface de la nanocellulose à l'aide d'agents hydrophobes afin de pouvoir améliorer la compatibilité chimique (adhésion) à l'interface cellulose hydrophile/matrice hydrophobe. Ceci fera l'objet des trois chapitres qui suivent.

5.6 Références

1. Mishra, S. P., Thirree, J., Manent, A. S., Chabot, B., Daneault, C., (2011). «Ultrasound-catalyzed TEMPO-Mediated oxidation of native cellulose for the production of nanocellulose: effect of process variables». *Bioresources* 6 (1); 121-143.
2. Rattaz, A., Mishra, S.P., Chabot, B., C. Daneault, C., 2011. «Cellulose nanocelluloses bysonocatalysed-TEMPO-oxidation», *Cellulose*, 18; 585-593.
3. Paquin, M., Loranger, É., Hannaux, V., Chabot, B., Daneault, C., (2013). «The use of Weissler method for scale-up a kraft pulp oxidation by TEMPO-mediated system from a batch mode to a continuous flow-through sonoreactor». *Ultrasonics Sonochemistry* 20; 103-108.
4. Loranger, É., Paquin, M., Daneault, C., Chabot, B., (2011). «Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor». *Chemical Engineering journal* 178; 359-365.
5. Manning, A., Thompson, R., (2002). «The influence of ultrasound on virgin paper fibers». *Prog Paper Recycling* 11: 6–12.
6. Saito, T., Isogai, A., (2006). «Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation». *Colloids Surf A Physicochem Eng. Aspects* 289:219–225.

7. Kitaoka, T., Isogai, A., Onabe, F., (1999). «Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation». *Nordic Pulp Paper Res. J.* 14: 279–284.
8. Saito, T., Isogai, A., (2004). « TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions». *Biomacromolecules* 5: 1983-1989.
9. Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J., Vignon, M., Isogai, A., 2006. «Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose». *Biomacromol.* 7 (6), 1687-1691.
10. Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., Isogai, A., 2009. «Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions». *Biomacromolecules* 10, 1992-1996.
11. Sun, B., Gu, C., Ma, J., Liang B., 2005. «Kinetic study on TEMPO-mediated selective oxidation of regenerated cellulose». *Cellulose* 12 (1); 59-66.
12. Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A., 2007. «Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose». *Biomacromolecules* 8 (8), 2485-2491.
13. Habibi, Y., Chanzy, H., Vignon, M. R., 2006. « TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers». *Cellulose* 13 (6), 679-687.
14. Isogai, A., Kato, Y., 1998. «Preparation of polyuronic acid from cellulose by tempo-mediated oxidation». *Cellulose* 5(3), 153-164.

CHAPITRE 6 : ARTICLE SCIENTIFIQUE I

6.1 Avant-propos

L'article scientifique a pour titre anglophone: «Study of the hydrophobization of Tempo oxidized cellulose gel through two routes: Amidation and esterification process ». Il a été publié dans le journal scientifique « *Journal of Material Science* » en Janvier 2014, volume 49, issues 7, pages 2832-2843.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Abdelhaq Benkaddour

Étudiant au Doctorat en science et génie des matériaux lignocellulosiques
Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à
Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-
Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : abdelhaq.benkaddour@uqtr.ca

Khalil Jradi, Ph.D.

Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à
Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-
Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Khalil.jradi@uqtr.ca

Claude Daneault, Ph.D.

Directeur de thèse et titulaire de la chaire de recherche du Canada en fabrication des
papiers à valeur ajoutée
Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à
Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-
Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Sylvain Robert, Ph.D.

Co-Directeur de thèse

Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Sylvain.Robert@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Benkaddour est le principal auteur de cet article et a effectué la majeure partie des expériences scientifiques et développements associés. M. Jradi a participé à la caractérisation des échantillons. M. Daneault est le directeur de cette recherche et M. Robert est le codirecteur en plus d'être coauteur.

6.2 Résumé

Dans ce travail, nous avons réussi à rendre hydrophobe le gel de nanocellulose oxydée au TEMPO suivant deux procédés chimiques : d'une part, par une réaction d'amidation avec le stérylamine (SA) en présence du système d'activation EDAC / NHS, et d'autre part, par une réaction d'estérification avec l'alkyl cétène dimère (AKD) en présence de l'agent promoteur MEI. Les différentes techniques d'analyse (XPS, FTIR, TEM, ATG et MEB) ont pu mettre en évidence l'état du greffage covalent des longues chaînes carbonées sur la surface de la nanocellulose. Les mesures d'angle de contact ont permis de mettre en évidence le comportement hydrophobique de la nanocellulose modifiée par les deux traitements. Les résultats démontrent que les deux types de greffage sont possibles et que la nanocellulose modifiée par l'AKD donnait un angle de contact plus élevé ($115^{\circ} \pm 2^{\circ}$) que celui obtenu avec la nanocellulose modifiée avec le SA ($102^{\circ} \pm 2^{\circ}$). En revanche, il a été montré que ce dernier est plus résistant à l'eau (absorption lente) due à la quantité de SA greffée (46.3%), par rapport à celle de l'AKD (30%).

Mots-clés : modification chimique, stéarylamine, oxydation TEMPO, nanocellulose, hydrophobicité, AKD.

6.3 Abstract

In this paper, we studied the hydrophobization of TEMPO-oxidized cellulose gel (TOCgel) by covalent coupling of long carbon chains via esterification and amidation processes. In this context, amidation process was achieved by covalent coupling of stearylamine (SA) on the carboxyl moieties of TOCgel using carbodiimide and hydroxysuccinimide as catalyst and amidation agent. In parallel, esterification process was realized by grafting of alkylketene dimer (AKD) on the hydroxyl groups of TOCgel in the presence of 1-methylimidazole as a promoter. The grafting state of the final products obtained under heterogeneous conditions was confirmed by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), transmission and scanning electron microscopy, and contact angle measurement (CAM). The hydrophobic behavior of the obtained products was discussed based on the results of CAM and absorption rate of water drop in their film surface. FTIR and XPS results indicated the formation of amide bonding for the SA-g-TOCgel (amidation), and bketo ester linkages for the AKD-g-TOCgel (esterification). As confirmed by CAM, the both chemical treatments enhanced the transition hydrophilic/hydrophobic behavior of the TOCgel fibers. It appeared also that CA values of grafted samples showed a slightly greater hydrophobicity of AKD-g-TOCgel ($115^\circ \pm 2^\circ$) relatively to SA-g-TOCgel ($102^\circ \pm 2^\circ$). However, the absorption rate of water drop seems to be relatively faster for AKD-g-TOCgel than for SA-g-TOCgel. Indeed, the water resistance of amidation product could be due to the high graft efficiency obtained (46.3 %) in comparison with that of the esterification product (30 %). In parallel, this result was confirmed by the dispersion test of modified TOCgels in hexane solvent which indicated clearly the high stable dispersion of SA-g-TOCgel obtained through the

amidation process. Moreover, TGA result demonstrated that the thermal stability was found to be slightly higher for SA-g-TOCgel than for AKD-g-TOCgel. Finally, the excellent hydrophobic properties of modified TOCgel material could be suitable to be used as reinforcement for nonpolar polymer matrices in industrial applications.

Keywords : Chemical modification, stearylamine, Tempo-oxidized nanocellulose, hydrophobicity, AKD.

6.4 Introduction

In recent years, the use of cellulose nanofibers presents a great potential as a nanosized reinforcements for a large number of industrial applications ranging from fluids with specific rheological properties to the processing of nanocomposites [1, 2]. It includes also the reinforcement of composite materials, tissue engineering scaffolds, moistening masks for cosmetic applications, thickening agents, rheology modifiers, and adsorbents, paper reinforcement [3]. Because cellulose is an abundant, renewable, and biodegradable resource and having good mechanical properties, it is advantageous to utilize cellulosic nanofibers as reinforcement in such biocomposites in order to improve their thermal, optical, and mechanical properties even at relatively low filler contents [4, 5]. In fact, cellulose is part of an architectural edifice complex which varies with the organism, the individual cellulose chains are associated by hydrogen bonds into nanofibers having diameters between 2 and 20 nm and lengths ranging from 100 nm to several micrometers depending on their biological origin [19]. Different types of cellulose nanofibers have been produced by other physical and chemical treatments of cellulose fibers. Sulfuric acid hydrolysis is known to produce cellulose nanowhiskers [20]. Powerful fibrillation using grinding [21], and homogenizing [22] devices were also reported to produce cellulose nanofibers. The advantage of the TEMPO oxidation process versus other techniques in the preparation of nanocellulose is due to several parameters. First, mechanical treatment requires a large amount of energy, and the

resulting products consist mainly of bundles of microfibrils, and it is not possible to separate individual cellulose microfibrils. Second, the acid hydrolytic treatment can depolymerise the cellulose chains to yield a dramatic decrease in the microfibrils length and width which is not advantageous, since it damages the structure of the microfibrils [23]. For these reasons, we investigated the potential of the TEMPO oxidation method. It is known to introduce carboxylate moieties on the cellulose structure in order to improve chemical modification of cellulose nanofibers through the presence of carboxylate groups created by the TEMPO oxidation, and to preserve the micrometric length of the cellulose nanofibers (including both the crystalline and amorphous domains). Despite the advantageous of the TEMPO-oxidized nanocellulose as reinforcement material, there are some limitations. The most important restraint is the poor compatibility between the hydrophilic nanofiber and the hydrophobic polymer matrix [6, 7]. Hence, the fiber-matrix interface is usually the weakest point in a biocomposite, which makes the performance of the final composite limited by fiber pull-out rather than fiber break [6]. Thus, the full strength of the cellulose nanofiber as reinforcing material is not utilized, the optimal properties of the biocomposites are not obtained, and the full commercial potential is, therefore, not achieved. In order to overcome this problem, and consequently to improve the interfacial adhesion in the final composite, the hydrophilic character of cellulose nanofibers should be modified to make it more compatible with nonpolar matrices.

Over the last decades, surface modification (i.e., hydrophobization) of different celluloses has been accomplished via both chemical and physical modification using low-molecular-weight compounds and polymers [8–10]. Some of the chemical approaches involved the use of ring opening polymerization [11, 12], the atom transfer radical polymerization [13, 14], and also the use of the bifunctional bridge [15–17] onto the surface of the cellulose fibers. Furthermore, some chemical processes such as acid chloride, anhydrides, silanes, or isocyanates have been used in the grafting of small molecules onto the surface of cellulose nanocrystals NCC and cellulose nanofibrillated

NFC [18]. However, only few works has been reported on the chemical hydrophobization onto the surface of TEMPO-oxidized nanocellulose. At the same time, the effectiveness of these chemical treatments in the hydrophobic behavior of the modified cellulose nanofibers is still poorly investigated.

Indeed, the target of our work was to investigate the grafting state of two sizing agents on the TEMPO-oxidized cellulose gel (TOCgel) through (i) the amidation with an alkylamine (SA) and (ii) the esterification with an alkylketene dimer (AKD) under heterogeneous conditions and using the same weight ratio of TOCgel/sizing agent (1:1 w/w). A comparison based on the obtained hydrophobic properties of final modified TOCgel will be discussed.

6.5 Experimental

6.5.1 Materials

Stearylamine SA (C18, 99 %), alkyl ketene dimer AKD (mixture of stearic and palmitic acids, 60–40 % by weight), N-ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDAC), N-hydroxysuccinimide (NHS), sodium bromide (NaBr), sodium hypochlorite (NaOCl), and 4-acetamido-TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl) were purchased from Sigma Aldrich and used as received. A commercial never-dried bleached kraft hardwood pulp was used as the cellulose sample for the production of TOCgel through the TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatments. Analytical grade chemicals and solvents were always used as received without further purification.

6.5.2 Production of TEMPO-oxidized cellulose gel

In the first step, the oxidation of native cellulose fibers was carried out by the TEMPO-mediated oxidation system [24] and conducted in a 45 L flow-through

sonoreactor (continuous mode) with a nominal input power capacity of 2000 W (262 W/L, 12300 W/m²), according to the procedure described [25, 26]. The sonoreactor is commercially available from Ultrasonic Power Corporation (USA) and is made from 316L stainless steel. Before oxidation, 400 g of dried bleached pulp was pre-soaked for 1 day in 40 liters of deionized water at room temperature. The soaked pulp was disintegrated for 10 min in a laboratory disintegrator to obtain a uniform fiber suspension of about 1 % consistency. To the cellulose suspension, we added 9.2 g of 4-acetamido-TEMPO and 25 g of sodium bromide. A solution of NaOCl (3.1 mmol/g) was added dropwise to the mixture at room temperature under gentle agitation during the first 30 min. The pH was maintained at 10.5 by adding 0.5 M NaOH. After the pH was stabilized, the reaction was stopped after 90 min by adding 1 L of H₂O₂ (1 %), and the pH was adjusted to 7 by adding 0.5 M NaOH or HCl as required. The TEMPO-oxidized product was filtered, washed thoroughly with deionized water, and stored at 4 °C. Then, the carboxylate content of the TEMPO-oxidized cellulose was determined using an electrical conductivity titration method [24], and it was equal to ~ 1150 mmol/kg. The obtained carboxylate celluloses were used to make the oxidized nanocellulose gel.

In the second step, TEMPO-oxidized cellulose gel (TOCgel nanofibers) was prepared by high shear dispersion of oxidized pulp in a wet colloid milling apparatus (MK 2000/4) from IKA Works, Inc. (USA). Briefly, the oxidized pulp suspension (2L) was pumped from an agitated tank between a conical rotor and a stator in the MK mill. In this work, the mill was operated in closed loop for a given amount of time (1 h) under the optimized operating conditions : The normal operating conditions of this laboratory setup were: 3 % consistency, 0.073 mm gap, 200 mL/min recirculation rate, 25 °C, and pH 7 [25]. Moreover, carboxylate groups created on the cellulose microfibrils by the TEMPO-mediated oxidation have anionic charges in water. These charges include electrostatic repulsions between the microfibrils which consequently help the disintegration process and contribute to the formation of individual microfibrils [27].

6.5.3 Hydrophobisation of TOCgel

6.5.3.1 Stearylamine modified TOCgel (Amidation process)

In order to perform the amidation reaction between the stearylamine and TOCgel nanofibers, we used the NHS/ EDAC-mediated coupling procedure developed in previous researches with minor modifications [28–30]. Briefly, TOCgel (0.5 g) was pre-swelled in 100 mL of deionized water at room temperature. NHS (3×10^{-3} mol) and EDAC (3×10^{-3} mol) were dissolved in deionized water, added to the above suspension, and mixed under moderate magnetic stirring. The mixture was continually stirred at room temperature for 30 min, while keeping the pH at 5 by adding 0.5 M NaOH and/or HCl. After that, 0.5 g of SA solution (pre-dissolved in ethanol) was added, and the pH of the mixture was adjusted to 8. The reaction was still under stirring at room temperature for 3 h.

The obtained suspension was then washed two times with deionized water, two times with HCl 0.1 M (protonation of residual carboxylate groups), two times with ethanol (to remove the unreacted SA), one time with deionized water, and finally dialyzed in deionized water to remove excess EDAC, NHS, and by-product urea by changing the surrounding water every 5 hours. The resulted SA grafted TOCgel suspension was freeze dried and stored to be characterized by different techniques.

6.5.3.2 Alkyl ketene dimer modified TOCgel (Esterification process)

In the esterification treatment, freeze dried TOCgel nanofibers (0.5 g) were pre-swelled in 100 ml of DMAC solvent preheated at 70 °C and stirred for 20 min. 2 mL of MEI (promoter agent) was slowly added to the mixture and still stirred for 1 h. To the reaction medium, 0.5 g of AKD was added and the mixture was stirred at 70 °C for 3 h. Then, the mixture was cooled to room temperature, washed two times with toluene,

three times with ethanol, two times with deionized water to remove excess AKD and all byproducts. The resulted AKD grafted TOCgel was dried at ambient air and stored to be characterized by different techniques.

6.6 Characterization

6.6.1 Fourier transform infrared spectrometry (FTIR)

FTIR spectra were collected using a PerkinElmer 2000 Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer in transmission mode. 1 mg of dried sample and 100 mg crystalline KBr were ground together using an alumina mortar and pestle and pressed to form discs. A total of 16 scans were taken per sample with a resolution of 4 cm^{-1} ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$).

6.6.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)

Transmission electron microscopy images of our samples were recorded using a Philips EM 208S microscope operating at 80 kV. Drops of the sample suspensions (in water) were deposited onto glow-discharged carbon-coated electron microscopy grids, and the excess liquid was absorbed by a piece of filter paper. In order to distinguish the details of samples, a drop of 2 % uranyl acetate negative stain was added before drying. The excess liquid was wiped off, and the remaining film of stain was allowed to dry and kept for observation with TEM.

6.6.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The SEM images of typical samples were obtained with a JEOL JSM-5500 Scanning Electron Microscope. Samples were gold coated using an Instrumental Scientific Instrument PS-2 coating unit. The SEM operating voltage was at 15.0 kV.

6.6.4 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermal stability analysis (TGA and DTGA) of the samples was carried out in a Perkin-Elmer (Pyris Diamond) Thermoanalyzer. Samples of pure and modified TOCgel were heated in open platinum pans from 50 to 575 °C, under a nitrogen atmosphere, at a heating rate of 5 °C/min. Then, samples were heated from 575 to 950 °C under air at a heating rate of 15 °C/min.

6.6.5 Ray photoelectron spectroscopy (XPS)

X-ray photoelectron spectroscopy measurements were performed with a Kratos Ultra electron spectrometer (Kratos Analytical) using a monochromatic AlK α X-ray source ($k = 1486.6$ eV) with a power of 225 W, at a take-off angle of 90° relative to the sample surface. The low-resolution survey scans were taken with a 1 eV step and 160 eV analyzer pass energy. High resolution spectra were taken with a 0.1 eV step and 40 eV analyzer pass energy. The analysis area was less than 1 mm² and measurements were taken at two different locations on each of the touching faces of pure and modified TOCgel samples surface. The overall spectrum was shifted to ensure that the C–C/C–H contribution to the C1s signal occurred at 285.0 eV. The collected data were analyzed using Vision software version 2.1.3 and CASA XPS version 2.3.

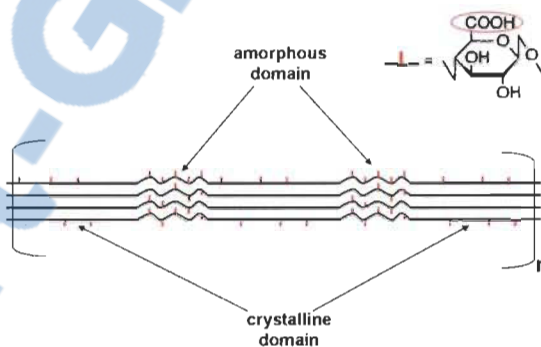
6.6.6 Contact angle measurements (CAM)

Contact angle measurements have been carried out on pellet sample before and after treatment in order to determine the change in wettability. The water sessile drop CAM was carried out on our substrates using an FTA4000Microdrop instrument (First Ten Angstroms, USA) equipped with a CCD camera. All measurements were performed eight times for each sample.

6.7 Results and discussion

The TOCgel (up to 90 % nanofibers) used in this study was obtained by selective TEMPO oxidation of primary alcohol groups of wood-cellulose fibers, and followed by a mechanical treatment (defibrillation) [24, 25]. Compared to native cellulose fibers, TOCgel seems to be an innovative nano and bio-material due to the contribution of both the crystalline and amorphous domains present in the structure as illustrated in Fig. 6-1.

The crystalline domain maintained in the structure of cellulose derivative (i.e., TOCgel) could contribute to enhancing the mechanical behavior of composite materials. At the same time, carboxyl (COOH) and hydroxyl (OH) moieties mostly in the amorphous domain make TOCgel highly reactive and consequently improve the covalent linkage during the chemical modification.



**Figure 6-1 Schematic illustration of amorphous and crystalline domains in-
TEMPO-oxidized cellulose nanocelluloses**

In order to render hydrophobic the TOCgel material, these nanofibers were chemically modified by covalent coupling of long carbon chains onto their surface via esterification (O-C=O/alkyl ketene dimer) and amidation (HN-C=O/stearylamine) processes.

In the present work, the efficiency of TOCgel grafting via the both chemical treatments has been presented, then the hydrophobic behavior of the former modified TOCgel

(TOCgel-SA and TOCgel-AKD) has been investigated in order to compare the final properties of resulting hydrophobized TOCgel fibers.

6.7.1 FTIR and XPS results

6.7.1.1 Grafting of Stearylamine

In the first part of this work, amidation reaction was performed between carboxylate moieties of TOCgel and amine groups of stearylamine using carbodiimide and hydroxysuccimide as catalyst and amidation agent. As mentioned in Fig. 6-2, FTIR spectra of TOCgel show a large band at 1600–1630 cm^{-1} corresponding to C=O band of carboxylate groups (1610 cm^{-1}) and OH bending of adsorbed water (1635 cm^{-1}), which confirms the oxidation state of native cellulose [28] and the hydrophilic behavior of the TEMPO-oxidized cellulose gel, respectively [31].

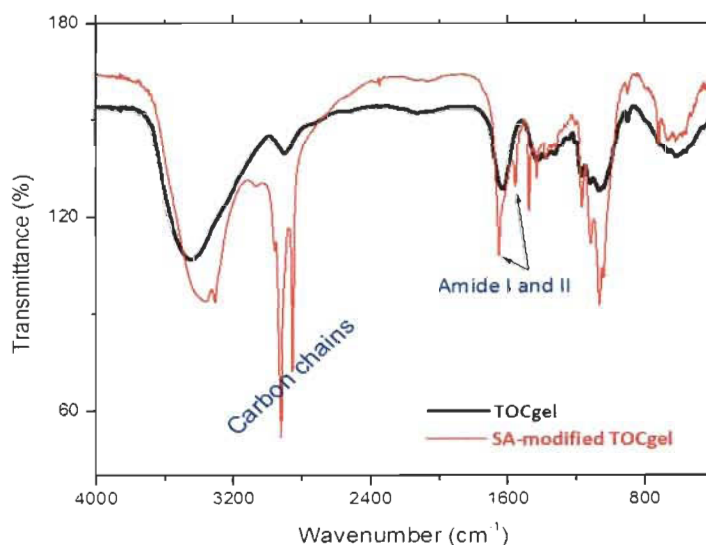


Figure 6-2 FTIR spectra of TOCgel and SA-modified TOCgel.

After grafting, the success of the amidation was clearly confirmed by the disappearance of carboxylate groups, and the emergence of amide bonding namely amide I at 1645 cm^{-1} (C=O stretching) and amide II at 1545 cm^{-1} (C-N stretching and N-H deformation) [28,29,32]. In addition, a substantial increase of the bands at $2860\text{-}2940\text{ cm}^{-1}$ and 1460 cm^{-1} corresponding to asymmetric and symmetric $-\text{CH}_2-$ stretches from long carbon chains of stearylamine was also observed. After grafting, the strong decrease of the peak associated to the vibration of adsorbed water (1635 cm^{-1}) could explain the hydrophobic behavior of the SA-modified TOCgel.

To further probe the grafting of SA chains on TOCgel, X-ray photoelectron spectroscopic study has been used. XPS spectra, shown in Fig. 6.3, obtained on TOCgel and SA-modified TOCgel surfaces were used to determine the relative C, N, and O content. XPS survey spectra of modified TOCgel show three main peaks, one at 400 eV corresponding to N1s, one peak at 532 eV corresponding to O1s, and one peak at 285 eV corresponding to C1s. The histogram shown in Fig. 6.3 summarizes the variation in the percentage of atoms of different elements found on the TOCgel surface before and after grafting. The analysis of the corresponding data shows the increase of the nitrogen content from 0% for the pure TOCgel to up to 3.11 % upon grafting of SA on TOCgel.

Furthermore, the decrease in O/C ratio (from 0.56 to 0.3) following the grafting can be attributed to the presence of long aliphatic chains from SA molecules on the one hand, and to the partial removal of oxygen during the formation of the amide bond between COOH of the TOCgel and the NH_2 moieties of the SA on the other hand [32, 33]. Moreover, high resolution scans of the XPS spectra of C1s and N1s levels with their respective deconvolutions were also obtained in order to obtain more XPS informations.

As shown in Fig. 6-4 (A, B), the C1s XPS spectrum of pure TOCgel can be decomposed into four main components centered at 285.0, 286.7, 288.2 and 289.5 eV. According to the literature [32, 34-36], these moieties were attributed to C1 (C-C/C-H), C2 (C-O), C3 (O-C-O/C=O) and C4 (O-C=O) respectively.

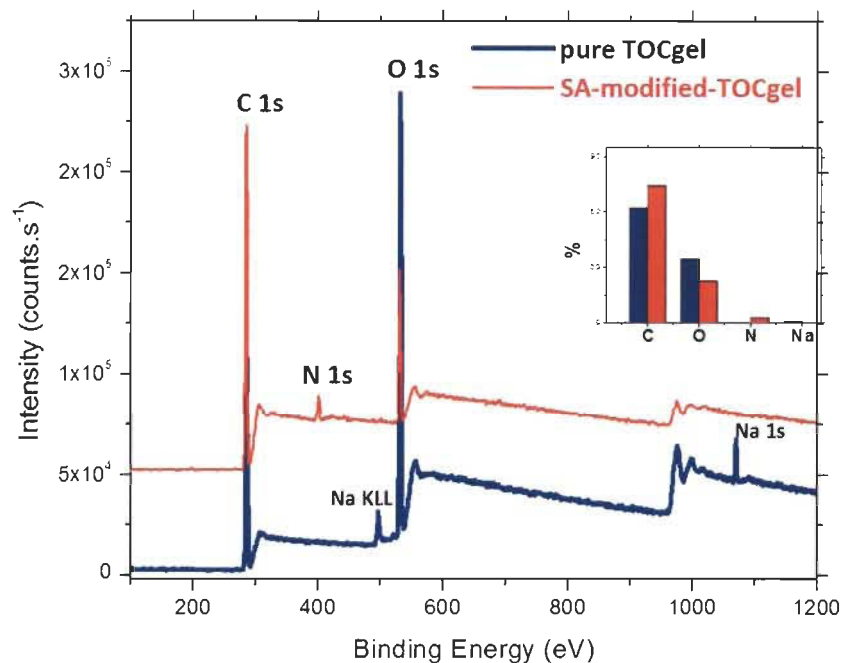


Figure 6-3 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of TOCgel and SA-modified TOCgel

Figure 6-4 (A and B) showed that the intensity of C1 (C-C/C-H) increases strongly, from around 27-55 % for the TOCgel and the SA-modified TOCgel respectively. Of course, this is the consequence of the strong impact of the long aliphatic chains grafted onto the TOCgel surface. At the same time, the decrease of the C2 component after grafting could be attributed to the elimination of hydroxyl groups of TOCgel during the amidation reaction with the amino group of Stearylamine. The shifted value of the binding energy of the C4 component from 289.5 eV (pure TOCgel) to 288.8 eV (after amidation) could be attributed to the presence of covalent bonding (C-N) between the SA molecules and the TOCgel surface. In addition, the occurrence of this amid bond was clearly confirmed in the N1s spectra as shown in Fig. 6-4 C, with a binding energy of ~ 399.98 eV. Thus, XPS results clearly confirm the presence of SA chains onto the TOCgel surface.

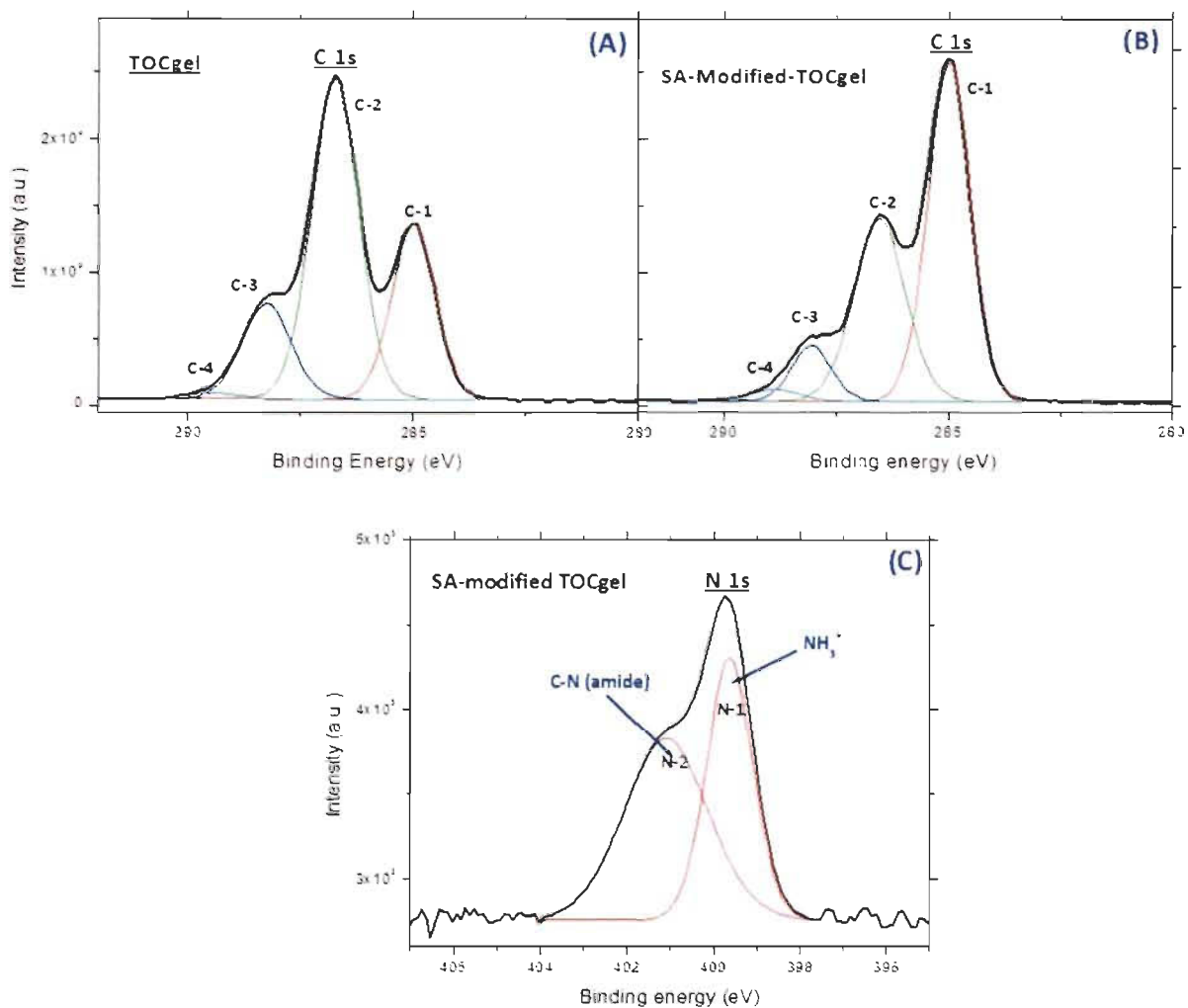


Figure 6-4 Deconvolution of C1s for TOCgel and SA-modified TOCgel and N1s for SA-modified TOCgel

6.7.1.2 Grafting of Alkyl ketene dimer

In the second part of this work, esterification reaction was performed between hydroxyl groups of TOCgel and lactone rings of Alkyl ketene dimer using 1-methylimidazole as a promoter.

As can be seen from the FTIR spectra of TOCgel and AKD-modified TOCgel (Figure 6-5), a characteristic band assigned to β -keto ester (around 1704 cm^{-1}) has appeared after esterification indicating that the lactone ring of AKD reacted with hydroxyl groups of TOCgel [37].

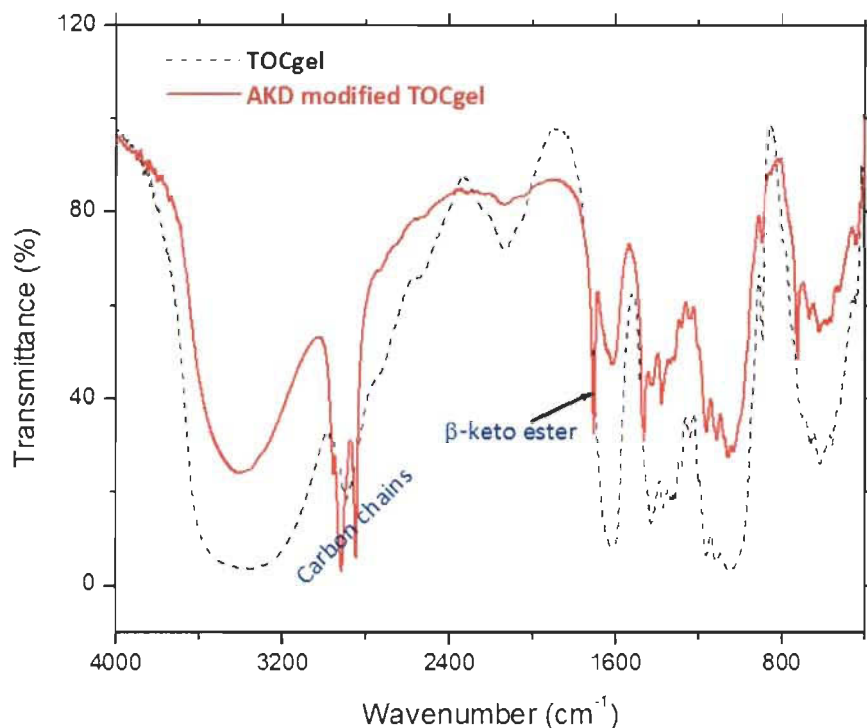


Figure 6-5 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of TOCgel and AKD modified TOCgel.

Moreover, FTIR spectra also showed the C-H stretching vibration of CH_2 at $2850\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$; 1465 cm^{-1} and 725 cm^{-1} indicated the presence of long carbon chains in the molecular structure of the grafted sample. Furthermore, the characteristic absorption peaks at 1060 cm^{-1} and 898 cm^{-1} of the AKD-modified TOCgel suggested that the molecular structure of the oxidized cellulose did not altered during the reaction in

DMAC solvent. In addition, the fact that there was no absorption peak of lactone ring at 1840 cm^{-1} could confirm the removal of unreacted AKD from the final product.

Similar to the above results (i.e. amidation), XPS analysis was also used in order to confirm the grafting state of the long aliphatic chains of AKD onto the TOCgel surface. Figure 6-6A shows the XPS survey spectra for TOCgel before and after coupling with AKD. As shown in the survey spectra, Carbon and Oxygen are the predominant species and they occur at 285 eV and $\sim 533\text{ eV}$, respectively. However, the most important change was observed for the O/C ratio which decreased from 0.56 for TOCgel to up to 0.21 upon grafting. The decrease in O/C ratio was a clear indication of the attachment of AKD chains on the surface of TOCgel. Of course, this result could be explained by the grafting of long carbon chains of AKD onto the TOCgel surface [33, 38]. At the same time, this result has been confirmed via the high resolution scans of the XPS spectra of C1s as showed in Fig. 6-6B. As shown here, the C1s XPS spectrum of pure TOCgel gives four peaks (C1, C2, C3 and C4) for TOCgel before and after grafting which is in accordance with most data of the literature [34-36]. The intensity of C1 (C-C/C-H) increases strongly, from around 27% to 63 % for the TOCgel and the AKD-modified TOCgel respectively. This is the consequence of the strong impact of the long aliphatic chains grafted onto the TOCgel surface. Regarding the covalent coupling between AKD (lactone ring) and TOCgel (hydroxyl and/or carboxyl moieties), the esterification was supposed to be occurred with hydroxyl groups of cellulose nanofibers. In this context, the carboxyl amount remains almost unchanged even after grafting. However, the decreasing in the intensity of C2(C-O) from 55 % to up to 31 % as a result of covalent coupling between OH groups of TOCgel and lactone rings of AKD is evidenced by the presence of a discernible band of β -keto ester at 1704 cm^{-1} in FTIR experiment. In addition, the slight increase of the intensity of C4 (O-C=O) could be assigned to the contribution of the free carboxyl groups of TOCgel (unreacted) and the ester bonds formed following the grafting.

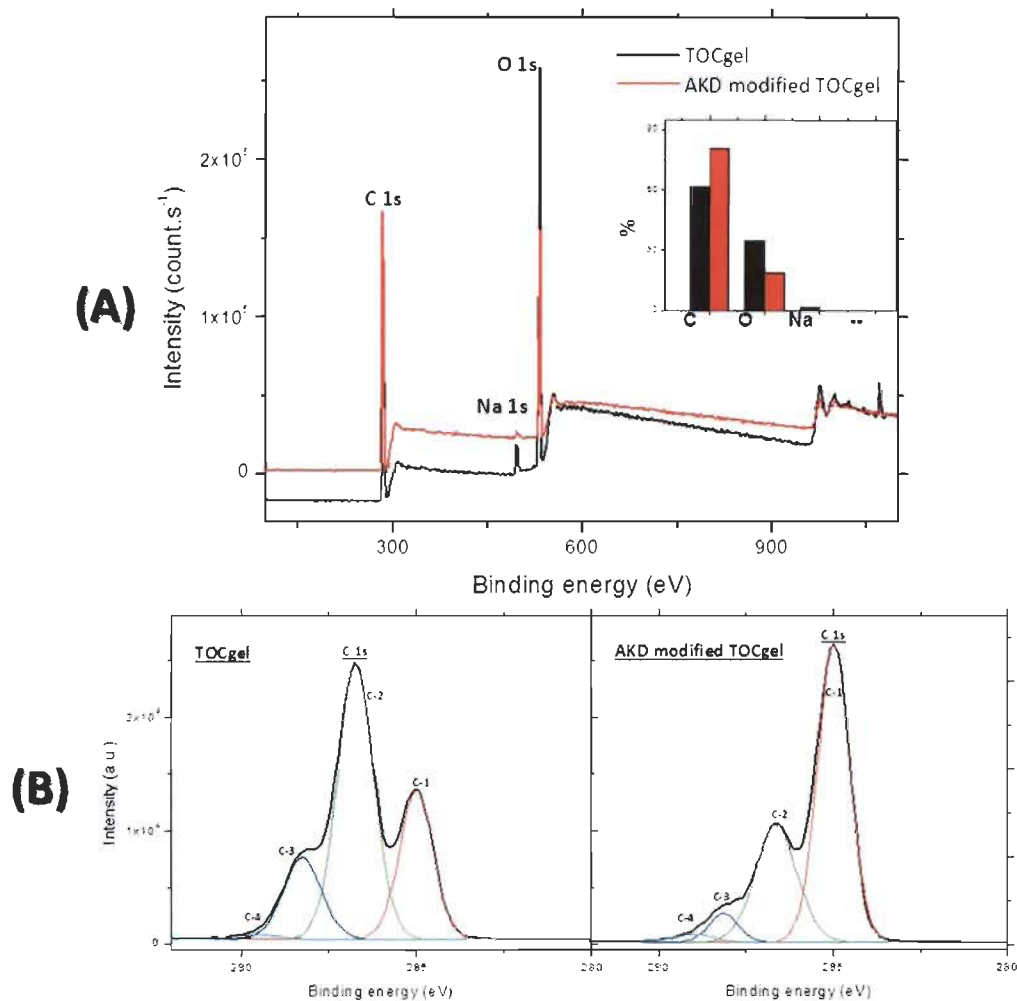


Figure 6-6 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of (A): TOCgel and AKD modified TOCgel (B): deconvolution of their respective C1s peaks

6.7.2 Efficiency of TOCgel grafting via the esterification and amidation processes

In order to quantify the grafting state of TOCgel through the both chemical treatments, the graft efficiency of the corresponding modified products was determined.

Referring to Lasseguette et al. [28], the coupling yield of the amidation product was calculated from (i) the degree of oxidation of the TOCgel before (DO_1) and after (DO_2) coupling with SA molecules; and (ii) the degree of coupling (DC) using the electric conductivity titration method and according to the following equation:

$$\text{Coupling Yield}(\%) = \left(\frac{DC}{DO_1} \right) \times 100 \quad (1)$$

Where $DC = DO_1 - DO_2$

The coupling yield of the SA-modified TOCgel was calculated to be about 85 % which indicates that 85 % of the total amount of carboxyl moieties of TOCgel was covalently coupled with SA molecules.

In this work, the graft efficiency (in term of weight percentage) was calculated using the gravimetric method [39, 40] and was about 46.3 % (w/w) according to the following equation:

$$\text{Graft efficiency}(\%) = \left(\frac{m(SA)}{m(SA) + m(TOCgel)} \right) \times 100 \quad (2)$$

At the same time, the coupling yield of the AKD-modified TOCgel was determined by gravimetric measurements and according to the following equation:

$$\text{Graft efficiency}(\%) = \left(\frac{m(AKD)}{m(AKD) + m(TOCgel)} \right) \times 100 \quad (3)$$

Where $m_{(SA)}$, $m_{(AKD)}$ and $m_{(TOCgel)}$ correspond to the mass of the grafted SA, AKD and TOCgel respectively. The corresponding coupling yield was calculated to be about 30 %.

6.7.3 TEM images

In order to investigate the effect of the chemical treatment on the morphology and the individualization state of TOCgel fibers, TEM micrographs of our samples were carried out. As showed in Fig. 6-7, TEM images of TOCgel nanofibers before and grafting with SA and AKD molecules demonstrate that the grafted samples appear to be more entangled than that of pure TOCgel. This result could be attributed to the low surface energy of grafted nanofibers and consequently to the reduction of their affinity towards the water molecules.

Moreover, such result explains the hydrophobic behavior of the final products. The observed entanglement appears to be more pronounced in the SA-modified TOCgel than that of AKD-modified TOCgel which suggested that the amidation process is significantly more effective than esterification.

Using image processing software, the comparison between the fiber width in pure TOCgel (~ 3 nm) and hydrophobized TOCgel (~ 4 nm and ~ 8 nm for SA and AKD treatments, respectively) indicates a slightly increasing of the nanofiber width after grafting.

According to earlier published TEM micrographs, this result can be attributed to the adsorbed layers of the hydrophobization agent onto the cellulose nanocellulose [28, 33]. In addition, this increasing seems to be more important in the case of AKD treatment due to the presence of two long carbon chains in its structure (C14/C16). One can also notice from all micrographs that the morphology of TOCgel nanofibers did not destroyed upon grafting.

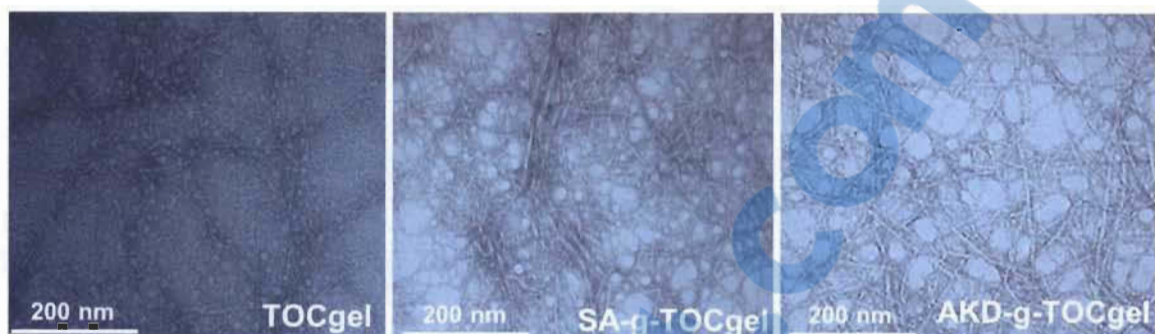


Figure 6-7 Transmission electron micrographs of: TOCgel, (left) SA-g-TOCgel (middle) and AKD-g-TOCgel (right)

6.7.4 Thermogravimetric analysis

The thermogravimetric curves of TOCgel before and after grafting are presented in Fig. 6-8. Both materials contain a few layers of moisture which were eliminated at 110 °C.

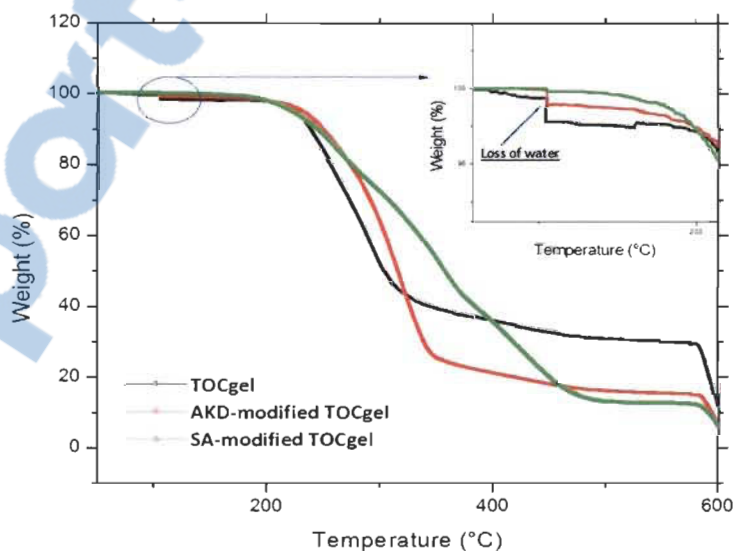


Figure 6-8 TGA curves of unmodified TOCgel, SA-modified TOCgel and AKD-modified TOCgel

As shown in the thermogram curve, pure TOCgel appears to be decomposed between 250 °C and 293 °C where the corresponding weight loss was attributed to the destruction of the crystalline region of the TOCgel and decomposition of amorphous TOCgel into a monomer of D-glucopyranose and followed by the major thermal-oxidative degradation of polymer chains from 580 °C [41].

In comparison with TG curves of the both SA and AKD modified TOCgel; results indicate that the hydrophobized TOCgel exhibits higher thermal stability than pure TOCgel which can be clearly highlighted by the ability of the long carbon chains to be organized at the surface to protect TOCgel nanofibers [33].

The covalent coupling between TOCgel and hydrophobized agents (SA or AKD) could explain the shift observed in the thermal degradation temperature of TOCgel from 293°C to 316°C and 356°C for AKD and SA modified TOCgel, respectively. The enhanced thermal stability of TOCgel appears to be more pronounced for SA-g-TOCgel than that for the AKD-g-TOCgel which, could be explained by the high graft efficiency of amidation process as determined in the paragraph 6.7.2.

Our results also indicated an increase in the TOCgel hydrophobicity after grafting, as shown in zoom box in Fig. 6-8 (zoom) by the decrease of the typical moisture loss around 110° C (more pronounced for SA-modified TOCgel), suggesting negligible water adsorption, compared with that of the pure TOCgel [42]. This later was confirmed in the FTIR spectra of grafted TOCgel by the strong decrease of the peak associated to the vibration of adsorbed water at 1635 cm⁻¹. Thus, the thermal stability of the composite seems to be clearly increased by the presence of long aliphatic chains grafted onto the fibers surface.

6.7.5 Study of the hydrophobic behavior of grafted TOCgel samples

As presented above in our results, XPS and FTIR spectra confirm clearly the grafting state of TOCgel via chemical treatments with SA and AKD molecules. The grafted efficiency was calculated to be about 46.3 % and 30 % for SA-modified TOCgel and AKD-modified TOCgel, respectively. At the same time, TEM micrographs demonstrate that the cellulose nanofibers did not altered after grafting.

In this context, it seems to be interesting to point out the hydrophobic behavior of the grafted TOCgel comparing to pure TOCgel. In this context, contact angle measurements were performed with water. The high hydrophilic character of pure TOCgel (rich in OH and COOH groups) is well demonstrated by the low contact angle ($41^{\circ} \pm 2^{\circ}$) and the corresponding very fast absorption of water drop as indicated in Figures 6-9 and 6-10 a. As shown in Fig. 6-9, contact angle values of grafted TOCgel are higher than those of the pure TOCgel. Of course, this transition hydrophilic/hydrophobic is ascribed to the nonpolar alkyl chains in the substituents introduced into TOCgel nanofibers. However, this transition seems to be more pronounced for AKD treatment ($115^{\circ} \pm 2^{\circ}$) than that of SA treatment ($102^{\circ} \pm 2^{\circ}$) during the first 30 seconds of the deposition of the water drop as demonstrated in Fig. 6-10 a.

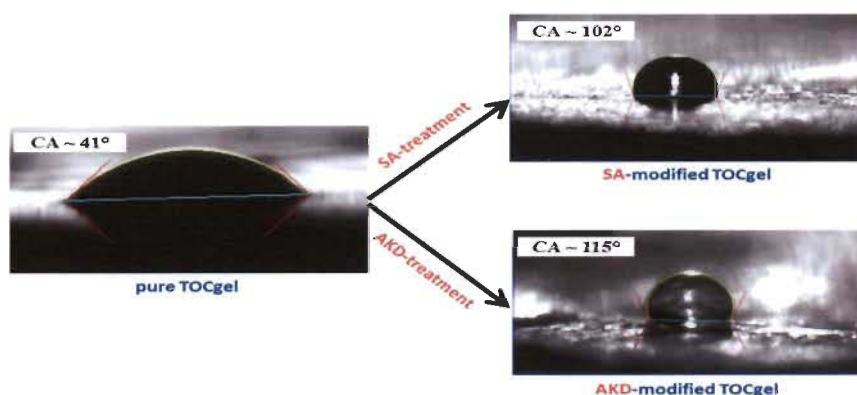


Figure 6-9 Profiles of advancing water CAs on SA-modified TOCgel and AKD-modified TOCgel

Moreover, the loss of hydrophobicity of both modified TOCgel fibers was also followed by measurement of the decrease in contact angle value of a water drop deposited on the fibers as a function of time. As can be seen from this result, the contact angle decreased progressively versus time, and the absorption of water drop by the fibers appears to be slow for SA-modified-TOCgel than for AKD-modified-TOCgel. The slightly greater contact angles for the AKD-modified TOCgel may be explained by the higher surface roughness of the pellet sample. Furthermore, the granular feature of AKD-modified TOCgel surface showed in Fig. 6-10b gives an additional roughness to its surface and consequently, contributes to the increase of its contact angle value. Moreover, the water absorption phenomenon observed for the both modified TOCgel fibers versus time, suggesting that a sufficient number of residual polar groups (i.e. $-OH$, $COOH$) had been regenerated under it and thus facilitated its capillary penetration.

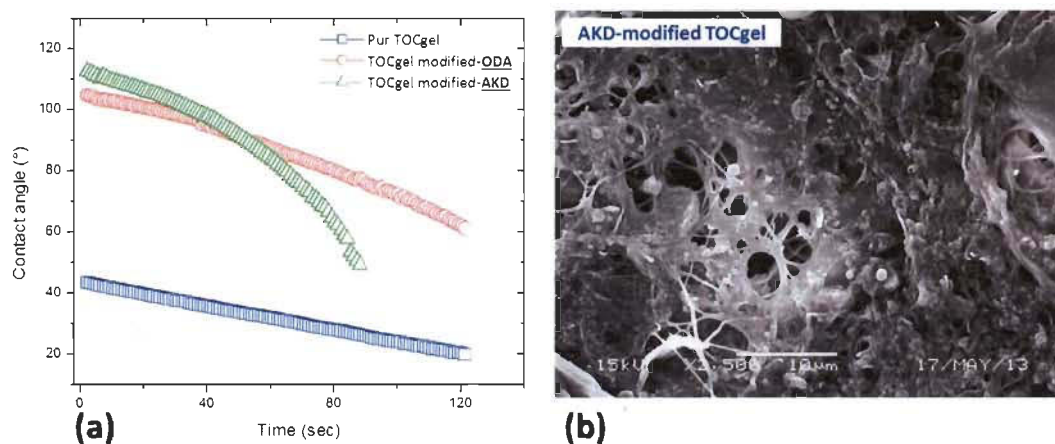


Figure 6-10 (a): Time dependence of advancing contact angles on film samples and (b): SEM image of AKD-modified TOCgel

However, the higher absorption rate of water drop into the fibrous network of AKD-modified TOCgel more than of SA-g-TOCgel (even after 30 sec) could be

explained by (i) the higher graft efficiency ($\sim 46.3\%$) which indicates the protective role of long aliphatic chains even well organized onto the cellulose nanofibers in the former SA-modified TOCgel, and (ii) the grafting of colloidal microparticles of AKD on TOCgel fibers which could hinder the diffusion of other AKD molecules into the bulk of the materials, and consequently contribute to a low graft efficiency ($\sim 30\%$) for the AKD-modified TOCgel.

This result was confirmed by the dispersion test of modified TOCgel in non-polar solvent like hexane as showed in Fig.6-11. As can be seen from these pictures, pure TOCgel is unstable in hexane and a flocculation phenomenon was observed. After chemical modification, SA-modified TOCgel fibers seems to be homogeneously dispersed (stable) in the hexane solution that becomes turbid after the migration of the long alkyl chains into the nonpolar phase. However, the dispersion of AKD-modified TOCgel fibers appears to be less stable in hexane solution which could be explained by the low graft efficiency of the esterification process. Based on the above comparative study between the both chemical treatments, several assumptions can be proposed: (i) the dimensions of dispersed colloidal AKD particles (about $1\ \mu\text{m}$) could affect their accessibility toward the hydroxyl groups of TOCgel nanofibers and consequently, hinder the diffusion of other AKD particles to be grafted into the bulk of the material. This explanation could be responsible to the low graft efficiency of the AKD-g-TOCgel. In addition, AKD is supposed to react with the hydroxyl moieties of the TOCgel. However, the hydrogen bonds in the TOCgel fibrous network could impede in some case, the occurrence of the esterification process between the lactone rings of AKD and the cellulose nanofibers. (ii) In the amidation process, carboxylate moieties of TOCgel are totally accessible to form amide bonds with amine groups of SA molecules. In addition, the smaller size of SA in comparison with that of AKD particles could facilitate the diffusion of SA chains toward the bulk of TOCgel network and explain the high graft efficiency of the amidation reaction. Despite all, work is in progress in order to

investigate quantitatively the chemical effect of ester bonds versus amide bonds on the chemical stability of modified cellulose fibers.



Figure 6-11 Unmodified TOCgel, (left), SA-modified TOCgel, (middle) and AKD-modified TOCgel, (right) nanohybrid in hexane suspension.

Thanks to the good hydrophobic behavior of our modified materials, it seems interesting to point out the possibility to get a superhydrophobic surface with these SA or AKD modified cellulose nanofibers. Recently, the creation of superhydrophobic, self-cleaning, cellulose-fiber-based materials will have potential applications in the textile industry and packaging area [3]. In our presented result, CAM were realized on pellet sample (compressed fibers) having a smooth surface. This is advantageous in the comparison of the CA values between SA and AKD modified TOCgel.

In this context, CAM measurements were tested directly on freeze dried films of SA-modified TOCgel (rough surface), and the surface wettability of these substrates has been assessed by a series of CAM versus time. Figure 6-12 showed clearly a transition to a stable superhydrophobic surface (around 150°) which indicates the strong effect of the roughness on the contact angle according to the Cassie–Baxter equation [43].

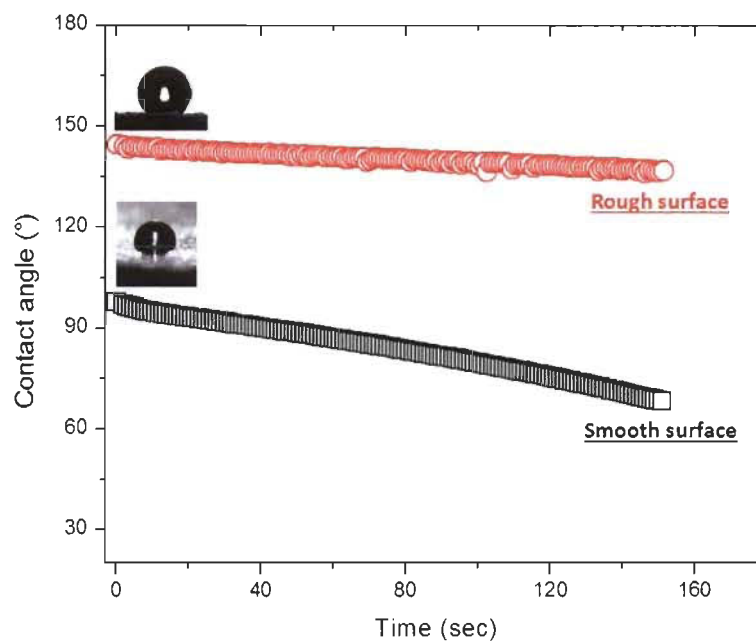


Figure 6-12 Effect of the surface roughness on the contact angle

Moreover, this superhydrophobicity could be attributed to the association of the fraction of air trapped in the rough surface of porous SA-modified TOCgel and usage of low surface energy coating.

6.8 Conclusion

In conclusion, stearylamine and alkyl ketene dimer were successfully grafted onto the surface of TOCgel nanofibers via the formation of amide and β -keto ester bonds, respectively, under heterogeneous conditions. Covalent coupling onto the TOCgel surface was clearly confirmed by XPS, FTIR, TEM, and CAM. In addition, the graft efficiency of the final product was determined to be about 46.3 % (w/w) for SA-modified TOCgel and 30 % (w/w) for AKD-modified TOCgel which suggested a high

efficiency of the amidation versus the esterification in the chemical modification of oxidized cellulose nanocelluloses. This result appears to be advantageous to explain the high water resistance of SA-modified TOCgel comparing to that of AKD-modified TOCgel. Based on the TEM images, the nanofibrillar structure of the TOCgel was preserved after the both chemical treatments. Results showed also that the thermal stability of TOCgel was enhanced after grafting and appeared to be more pronounced for the SA-modified TOCgel which could be explained by the higher graft efficiency of SA molecules well-organized onto nanofibers surface. In addition, the possibility to obtain a superhydrophobic TOCgel surface ($\sim 150^\circ$) was discussed based on the surface roughness of the modified TOCgel. The excellent hydrophobic properties of the modified TOCgel material could be suitable to be used as reinforcement for nonpolar polymer matrices for several applications. Work is in progress in order to investigate quantitatively the chemical effect of ester bonds versus amide bonds on the efficiency and chemical stability of hydrophobic cellulose nanofibers.

6.9 Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for financial support.

6.10 References

- [1]. Samir, M. A., Alloin F., Dufresne A., (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* 6: 612–626.
- [2]. Orts WJ., Shey J., Imam SH., Glenn GM., Guttman ME., Revol JF., (2005). Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *J. Polym. Environ.* 13:301–306.

- [3]. Klemm, D., Heublein, B., Fink, HP., Bohn, A., (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44, 3358.
- [4]. Samir, M. A., Alloin, F., Dufresne, A., (2005). *Biomacromolecules* 6 (2), 612–626.
- [5]. Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., (2009). *Biomacromolecules* 10 (2), 425-432.
- [6]. Gradwell, S. E., Renneckar, S., Esker, A. R., Heinze, T., Gatenholm, P., Vaca-Garcia, C., Glasser, W., (2004). Surface modification of cellulose fibers: towards wood composites by biomimetics. *Comptes Rendus Biologies* 2004, 327 (9-10), 945-953.
- [7]. Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Licciardello, A., (2002). Surface chemical modification of natural cellulose fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (1), 38-45.
- [8]. Belgacem, M., Gandini, A., (2005). Design and characterization of cellulose. *Compos. Interfaces* 12, 41-75.
- [9]. Bledzki, A. K., Gassan, J., (1999). Evaluation of the critical fiber length of piassava fibers using the pullout test. *Prog. Polym. Sci.* 24, 221-274.
- [10]. Tingaut, P., Zimmermann, T., Lopez-Suevos, F., (2010). Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose. *Biomacromolecules* 11 (2), 454-464.
- [11]. Lonnberg, H., Zhou, Q., Brume, H., Teeri, TT, Malmstrom, E., Hult, A., (2006) Grafting of cellulose fibers with poly(ϵ -caprolactone) and poly(L-lactic acid) via ring-opening polymerization. *Biomacromolecules* 7 (7): 2178-2185.
- [12]. Roy, D., Guthrie, JT., Perrier, S. (2005). Graft polymerization: grafting poly(styrene) from cellulose via reversible addition- fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Macromolecules* 38 (25): 10363-10372.
- [13]. Carlmark, A., Malmstrom, E., (2003). ATRP grafting from cellulose fibers to create block-copolymer grafts. *Biomacromolecules* 4 (6): 1740-1745.

- [14]. Coskun, M., Temüz, MM., (2005). Grafting studies onto cellulose by atom-transfer radical polymerization. *Polym Int* 54 (2): 342-347.
- [15]. Gaiolas, C., Belgacem, MN., Silva, L., Thielemans, W., Costa, AP., Nunes, M., Silva, MJS. (2009). Green chemicals and process to graft cellulose fibers. *J. Colloid Interface Sci.* 330 (2): 298-302.
- [16]. Ly, B., Bras, J., Sadocco, P., Belgacem, MN., Dufresne, A., Thielemans, W., (2010). Surface functionalization of cellulose by grafting oligoether chains. *Mater Chem Phys* 120 (2-3): 438-445.
- [17]. Benkaddour, A., Jradi, K., Robert, S., Daneault, C., (2013). Grafting of polycaprolactone on oxidized nanocelluloses by click chemistry, *Nanomaterials* 3, 141-157.
- [18]. Lin, N., Huang, J., Dufresne, A., (2012). Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. *Nanoscale* 11(4): 3274-3294.
- [19]. Chanzy, H., (1990). Aspects of cellulose structure. In: Kennedy JF, Philips GO, William PA (eds). *Cellulose sources and exploitation*. Ellis Horwood Ltd., NY, pp. 3-12.
- [20]. Marchessault, RH., Morehead, FF., Walter, NM., (1959). Liquid crystal system from fibrillar polysaccharides. *Nature* 184: 632-633.
- [21]. Kim, J., Yun, S., Ounaies, Z., (2006). Discovery of cellulose as a smart material. *Macromolecules* 39: 4202-4206.
- [22]. Paakko, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, PT., Ikkala, O., Lindstrom, T., (2007). *Biomacromolecules* 8: 1934-1941.
- [23]. Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, JL., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C., (2008). Structure and properties of the cellulose microfibril. *Biomacromolecules* 9: 57-65.

- [24]. Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M., Isogai, A., (2006). Surface carboxylation of porous regenerated cellulose beads by 4-acetamide-TEMPO/NaOCl/NaClO system. *Biomacromolecules* 7: 1687-1691.
- [25]. Loranger, E., Piché, A.-O., Daneault, C., (2012). Influence of High Shear Dispersion on the Production of Cellulose Nanofibers by Ultrasound-Assisted TEMPO-Oxidation of Kraft Pulp, *Nanomaterials* 2(3) : 286-297.
- [26]. Loranger, E., Paquin, M., Daneault, C., Chabot, B., (2011). Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor. *Chem. Eng. J.* 178, 359-365.
- [27]. Okita, Y., Saito, T., Isogai, A., (2010). Degradation of TEMPO-oxidized cellulose fibers and nanofibrils by crude cellulase. *Biomacromolecules* 11: 1696-1700.
- [28]. Lasseguette, E., (2008). Grafting onto cellulose microfibrils, *Cellulose* 15, p. 571-580.
- [29]. Araki, J., Wada, M., Kuga, S., (2001). Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting, *Langmuir* 2001, 17, 21.
- [30]. Johnson, R.K., Zink-Sharp, A., Glasser, W.G. (2011). Preparation and characterization of hydrophobic derivatives of TEMPO-oxidized nanocellulose *Cellulose* 18; 1599-1609.
- [31]. OH, S.Y., YOO, D.I., Shin, Y., Seo, G., (2005). FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydr Res* 340: 417-428.
- [32]. Barazzouk, S.; Daneault, C. (2012). Tryptophan-based peptides grafted onto oxidized nanocellulose, *Cellulose* 19, 481-493.
- [33]. Missoum, K., Bras, J., Belgacem, M.N., (2012). Organization of aliphatic chains grafted on nanofibrillated cellulose and influence on final properties, *Cellulose* 19: 1957-1973.

- [34]. Kamdem, DP., Zhang, J., Adnot, A., (2001). Identification of cupric and cuprous copper in copper naphthenate-treated wood by X-ray photoelectron spectroscopy. *Holzforschung* 55: 16-20.
- [35]. Johansson, LS., Campbell, JM., (2004). Reproducible XPS on biopolymers: cellulose studies. *Surf Interface Anal* 36: 1018-1022.
- [36]. Ahmed, A., Adnot, A., Grandmaison, JL., Kaliaguine, S., Doucet, J., (1987). ESCA analysis of cellulosic materials. *Cellulose Chem Technol* 21(5): 483-492.
- [37]. Song, X., Chen, F., Liu, F., (2012). Preparation and characterization of alkyl ketene dimer (AKD) modified cellulose composite membrane, *Carbohydrate Polymers* 88: 417-421.
- [38]. Matuana, LM., Balatinecz, JJ., Sodhi, RNS., Park, CB., (2001). Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR Spectroscopy, 3 (3), pp. 191-201.
- [39]. Habibi, Y., Goffin, AL., Schiltz, N., Duquesne, E., Dubois, P., Dufresne, A., (2008). Bionanocomposites based on poly(3-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization, *J. Mater. Chem.*, 18, 5002-5010.
- [40]. Littunen, K., Hippi, U., Johansson, LS., Österberg, M., Tammelin, T., Liane, J., Seppälä, J., (2011). Free radical graft copolymerization of nanofibrillated cellulose with acrylic monomers, *Carbohydrate Polymers* 84, 1039-14047.
- [41]. Rambo, CR., Recouvreux, DOS., Carminatti, CA., Pitlovanciv, AK., Antonio, RV., Porto, LM., (2008). Preparation and characterization of degradable oxidized bacterial cellulose reacted with nitrogen dioxide. *Mater Sci Eng C* 28: 549-554.
- [42]. Cunha, AG., Freire, CSR., Silvestre, AJD., Neto, CP., Gandini, A., Orblin, E., Fardim, P., (2007) Highly hydrophobic bio- polymers prepared by the surface pentafluorobenzoylation of cellulose substrates. *Biomacromolecules* 8, 1347-1352.
- [43]. Cassie, ABD., S. Baxter, S., (1944). *Trans. Wettability of porous surfaces, Faraday Soc.* 40: 546–551.

CHAPITRE 7 : ARTICLE SCIENTIFIQUE II

7.1 Avant-propos

L'article scientifique a pour titre anglophone : «Grafting of Polycaprolactone on Oxidized Nanocelluloses by Click Chemistry ». Il a été publié dans le journal scientifique « *Nanomaterials* » en Mars 2013 (*Nanomaterials/Composites Nanomaterials*, Volume 3, Issues 1 (Mars 2013), p. 141-157).

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Abdelhaq Benkaddour

Étudiant au Doctorat en science et génie des matériaux lignocellulosiques
Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à
Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-
Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : abdelhaq.benkaddour@uqtr.ca

Khalil Jradi, Ph.D.

Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à
Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-
Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Khalil.jradi@uqtr.ca

Claude Daneault, Ph.D.

Directeur de thèse et titulaire de la chaire de recherche du Canada en fabrication des
papiers à valeur ajoutée
Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à
Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-
Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Sylvain Robert, Ph.D.

Co-Directeur de thèse

Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Sylvain.Robert@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Benkaddour est le principal auteur de cet article et a effectué une bonne partie des expériences scientifiques et développements associés. M. Jradi a participé à la caractérisation des échantillons. M. Daneault est le directeur de cette recherche et M. Robert est le codirecteur en plus d'être coauteur.

7.2 Résumé

L'objectif principal de la présente étude, comme dans le chapitre précédent est la modification chimique des nanocelluloses oxydées, mais cette fois ci par une macromolécule (polymère) plus ou moins hydrophobe, pour assurer une compatibilité et une adhésion entre les fibres polaires et les matrices non polaires. Nous avons choisi comme matrice, le polycaprolactone-diol. Nous présentons dans ce chapitre la stratégie de greffage connue sous le nom de «Click-Chemistry».

Ces dernières années, la «click-chemistry» s'est imposée comme une chimie efficace, douce, propre et facile à mettre en œuvre. Utilisée au départ pour la synthèse de molécule à finalité thérapeutique, elle s'est également depuis peu imposée dans la chimie des polymères. Rappelons que cette chimie est basée sur la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée d'un alcyne vrai et d'un azoture, donnant lieu de manière irréversible à un cycle 1, 2, 3-triazole. Dans ce contexte, nous avons greffé le propargyl-amine sur les nanocelluloses afin de fixer la fonction alcyne. Parallèlement à la propargylation des nanocelluloses oxydées, le polycaprolactone est convertie en azido-polycaprolactone. Enfin la matrice azidée est greffée sur les nanocelluloses

propargylées. Les dérivés obtenus ont été caractérisés par FTIR, XPS, RMN et par le TEM. Les résultats démontrent que ce type de greffage est possible (gain de poids de 14%).

Mots-Clés : Nanocelluloses oxydées, Polycaprolactone, Click-chemistry, Composites, Greffage.

7.3 Abstract

The main objective of this work is the grafting of polycaprolactone diol (PCL) on the surface of Tempo-oxidized nanocelluloses (TONC) in order to enhance the compatibility between the hydrophilic nanocelluloses and the hydrophobic polymer matrix. This grafting was successfully realized with a new strategy known as click chemistry. In this context, the oxidized nanocelluloses bearing alkyl groups (TONC-PR) were prepared by reacting amino groups of propargylamine (PR) with carboxyl groups of ONC. In parallel, PCL was converted into azido-polycaprolactone (PCL-N₃) in two steps: (i) tosylation of polycaprolactone (PCL-OTs) and (ii) conversion of PCL-OTs into PCL-N₃ by nucleophilic displacement using sodium azide. Finally, TONC-PR was reacted with PCL-N₃ in heterogeneous conditions through click chemistry in order to prepare polycaprolactone grafted oxidized nanocellulose (TONC-g-PCL), which could be suitable for improving the interfacial adhesion in the composite materials. The grafted samples were characterized by transmission electron microscopy and by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹³C-NMR) spectroscopic techniques.

Keywords : oxidized nanocelluloses, polycaprolactone, click chemistry, composites, grafting

7.4 Introduction

During the last few decades, bio and nanomaterials have gained an increasing interest as alternatives to decrease the dependency on petroleum-based products. Among these biomaterials, cellulose is the most abundant organic raw material, renewable and biodegradable resource and finds applications in different areas, especially as reinforcement in such biocomposites. One of these applications has been the production and development of nanocelluloses, which are potential nanosized reinforcements. Cellulose is part of an architectural edifice complex, which varies with the organism. The individual cellulose chains are associated by hydrogen bonds into microfibrils having diameters between 2 and 20 nm and lengths ranging from 100 nm to several micrometers, depending on their biological origin [1]. Referring to the literature, different types of cellulose microfibrils have been produced by other physical and chemical treatments of cellulose fibres [2–8]: mechanical treatment, acid hydrolysis and catalyzed oxidation. In the case of mechanical treatment, the resulting products consist mainly of bundles of microfibrils, and it requires a large amount of energy. Thus, it has not been sufficient to individualize cellulose microfibrils using only mechanical treatment. Another route toward the preparation of nanocelluloses relies on acid treatment. This consists of dissolving the amorphous domains, leading to the formation of cellulose nanocrystals having dimensions, which depend on the type of acid, acid concentration, time, temperature of hydrolysis reaction and the different origins of cellulose [3, 7–12]. One of the main disadvantages of this hydrolytic treatment is the depolymerization of cellulose chains that promotes a dramatic decrease in the microfibril length and width, which negatively affects the structure of microfibrils [1, 8–13]. To overcome these problems, catalyzed oxidation is an alternate promising route to obtain individualized microfibrils. This technique is based on the conversion of alcohol groups of cellulose into carboxylic acids using 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium radical (TEMPO) in the presence of sodium hypochlorite and sodium bromide. With such reagents, the oxidation is selective, as it oxidizes exclusively the primary hydroxyl

groups, while leaving untouched the secondary ones [2]. The chemical modification of these cellulosic substrates provides a versatile route, which allows us to introduce other functionalities for developing new materials. The reason of using TONC as a reinforcement agent in the composite materials is that TONC are considered to be cellulosic nanomaterials (5–20 nm wide single-sized microfibrils), which are composed of crystalline and amorphous domains that are generated by the TEMPO oxidation process [14].

In this context, the oxidized cellulose-containing carboxyl and hydroxyl groups can serve as templates for grafting other molecules of interest, thus opening new horizons for many applications. Esterification and etherification are the most common approaches for modification reactions of oxidized cellulosic fibres. Despite all, there are some limitations concerning the use of this cellulosic nanomaterial. In fact, the strong hydrophilic behaviour oxidized cellulose (COOH and OH) has a tendency to form hydrogen bonds between adjacent fibrils and reduces the interaction with the hydrophobic polymer matrix [15]. In addition, the use of nanocelluloses has been mostly restricted to water soluble polymers. For this reason, it is necessary to reduce the entanglement of the nanocelluloses and improve their dispersion in the hydrophobic matrix by surface modification of nanocelluloses without deteriorating their reinforcing capability. To overcome this problem, chemical and physical surface modification of different cellulose fibres has been accomplished using low-molecular-weight compounds and polymers [16–18]. One effective method for chemical modification of cellulose substrates is to covalently bond a hydrophobic polymer onto the surface of oxidized cellulose fibres by using a new strategy known as click chemistry. Since 2002, click chemistry has conquered the synthesis world. This chemical philosophy, with efficient, selective and versatile reactions [19], has given new opportunities, particularly in creating new composite materials. The Cu (I)-catalyzed variant of the Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition between terminal alkynes and azides is the most famous click reaction. It has been widely used in the synthesis of functionalized polymers, new

monomers/macromonomers and block copolymers [20, 21]. This new concept allows one to greatly expand the diversity of structures of polysaccharides, since it helps produce compounds that are not accessible via etherification, esterification and the most commonly applied reactions [22, 23]. As this method is very efficient and environmentally clean [24], we decided to use it in the final step of synthesis in the present work. Recently, polyesters have been considered as the most versatile group of degradable polymers; they have been used in different areas, such as biomedical applications, bulk applications, such as packaging [25, 26], and bionanocomposite materials with significant improvements in terms of mechanical performances [27]. The aim of this work is the modification of oxidized nanocelluloses (TONC) by attaching hydrophobic polymers, such as polycaprolactone (PCL), via click chemistry in order to improve the compatibility between the PCL matrix and TONC to produce new bionanocomposites. PCL has already been used as a grafting molecule on different cellulosic materials. For example, Habibi et al. [28, 29] have grafted PCL with various molecular weights via isocyanate-mediated reaction on the surface of cellulose nanocrystals obtained by acid hydrolysis. Further, the “grafting from” approach was used to graft poly(ϵ -caprolactone) polymers to cellulose nanocrystals and microfibrillated cellulose by Sn(Oct)₂-catalyzed ring-opening polymerization [18, 30]. With such a method, PCL could be grafted with high molecular weight. While in the case of the “grafting to” approach, PCL ($M_w = 80,000$ or more) cannot diffuse into the fibre, because of its high molecular weight, and only surface grafting may occur. It should be emphasized that, because of the large molecular weight of PCL, which induces an important steric hindrance and, thus, prevents the grafting reaction, we decided to graft TONC using a PCL with low-molecular-weight ($M_w = 2400$). To the best of our knowledge, no study has been made so far to graft PCL onto Tempo-oxidized nanocellulose. Further, the click reaction has been widely described in the literature for homogeneous systems [19], and there are only two reports on its use for heterogeneous systems [19, 31]. In the present work, we have grafted PCL onto oxidized

nanocelluloses using click chemistry. Initially, the primary hydroxyl groups on the surfaces of bleached kraft pulp were selectively activated to carboxylic acids using TEMPO-mediated hypohalite oxidation. Then, propargylamine was grafted onto the surface of activated TONC; this coupling (TONC-PR) is a nucleophilic reaction between the amine group ($-\text{NH}_2$) of propargylamine and the carboxyl group ($-\text{COOH}$) of the TONC using hydrochloride-1-ethyl-3 (3dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDAC) in the presence of an activation agent, such as N-hydroxysuccinimide (NHS) [32]. In parallel, polycaprolactone-diol (PCL) was converted to azido derivative (PCL- N_3); this was achieved in two steps. First, PCL-diol is tosylated by para-Toluenesulfonyl chloride, which is a very good leaving group, and then tosylated PCL is converted into azido-polycaprolactone by nucleophilic displacement using sodium azide. In the last step, alkyne (TONC-PR) and azide (PCL- N_3) were brought together via click chemistry.

7.5 Materials and methods

7.5.1 Materials

A Commercial never-dried bleached kraft pulp was used as the starting material for the oxidized nanocelluloses, propargylamine (98%), N-ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDAC.HCl), N-hydroxysuccinimide (NHS), 2-(N-morpholino)-ethanesulfonic acid (MES), polycaprolactone-diol (M_n : 2000; Sigma-Aldrich), p-toluenesulfonyl chloride (TsCl), sodium azide (NaN_3), sodium L-ascorbate and copper (II) sulphate pentahydrate ($\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$) were purchased from Sigma-Aldrich. Chemicals and solvents were commercial products used as received.

7.5.2 Methods

7.5.2.1 Preparation of Oxidized Nanocelluloses TONC

According to the method of Saito et al. [6], 4 g of never-dried kraft pulp was suspended in water containing 0.2 g of TEMPO and 1.2 g of sodium bromide. The

reaction was initiated by adding 25 mL of 13% NaClO at room temperature under gentle agitation. The reaction pH was maintained at 10.5 by adding 0.5 M NaOH. When no more decrease in pH was observed, the reaction was stopped by the addition of methanol (40 mL), and the pH was adjusted to 7 by adding 0.5 M HCl. The oxidized pulp was filtrated and washed with de-ionized water.

7.5.2.2 Measurement of Carboxyl Group Content

The carboxylic content in the oxidized cellulose was determined using the conductometric titration method using a Dosimat 765 (Metrohm) titrator according to the technique of Saito and Katz [5, 28]. In this procedure, the sodium carboxylate groups in the TEMPO oxidized celluloses were converted to the free carboxyl form by treating the sample with 0.1 M HCl solution three times and, finally, thoroughly washed with de-ionized water to remove the excess acid. The oxidized pulp prepared in this way was transferred to a 600 mL beaker containing 450 mL of 0.001 N NaCl solution and mixed well. Five millilitres of 0.1 N HCl was added to the fibre suspension before starting titration of the carboxylate groups with 0.1 N NaOH solution. At the end of the titration, the fibres were filtered, washed and dried in an oven at 105 °C to determine the exact weight of the sample. The carboxyl content expressed in mmol/g was calculated by the software.

7.5.2.3 Production of Tempo-Oxidized Nanocelluloses (TONC)

Zero-point-four grams of oxidized cellulose were suspended in 400 mL of water (0.1%). The slurry was mechanically homogenized with a domestic blender for 20 min. [24]. The obtained suspension was centrifuged at 10,000× g for 15 min. in order to separate oxidized nanocelluloses (supernatant) from the infibrillated fractions.

7.5.2.4 Synthesis of Click Precursor Bearing Alkyne Groups (TONC-PR)

Among the many methods employed to obtain an amide linkage from carboxylic acids and amine groups, we chose that calling upon the use of the EDAC/N-Hydroxysuccinimide (NHS) as the activating system, as described in Figure 7-1,.

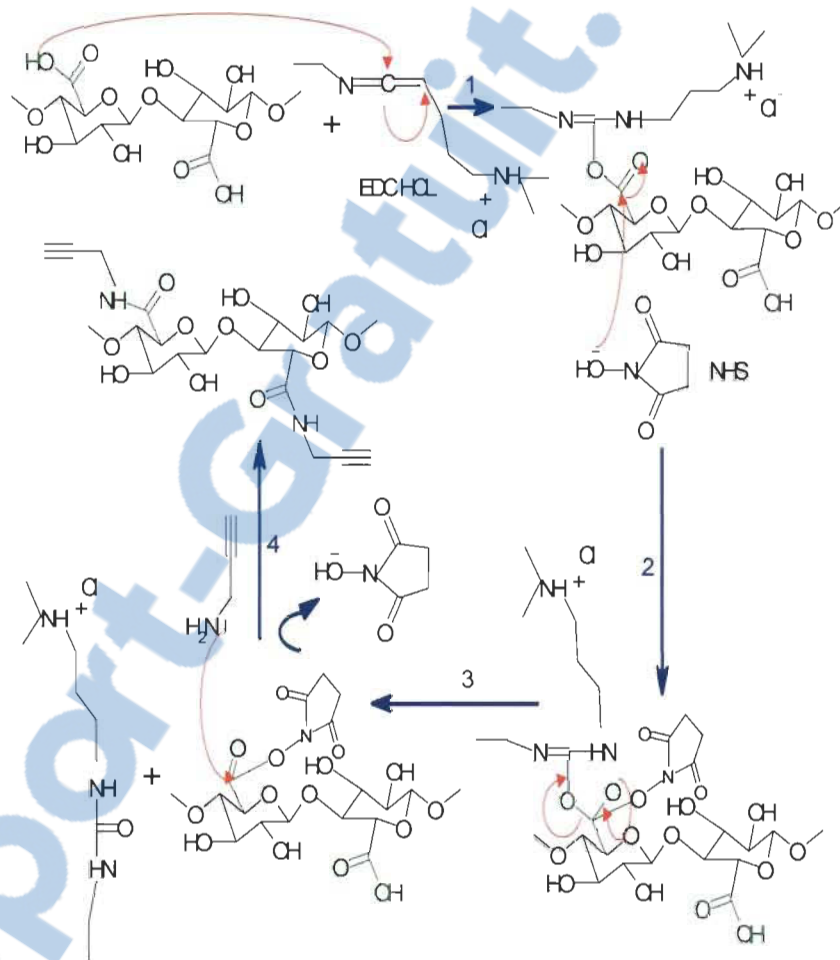


Figure 7-1 The coupling mechanism between Templo-oxidized nanocellulose (TONC) and propargylamine.

One-point-two-five millilitres of the TONC suspension 0.2% (~50 mg of dried ONC) were added to 6 mL of MES [2-(N-morpholino)-ethanesulfonic acid buffer (50 mM, pH = 4)] under magnetic stirring. Then, 120 mg EDAC·HCl [N-(3-

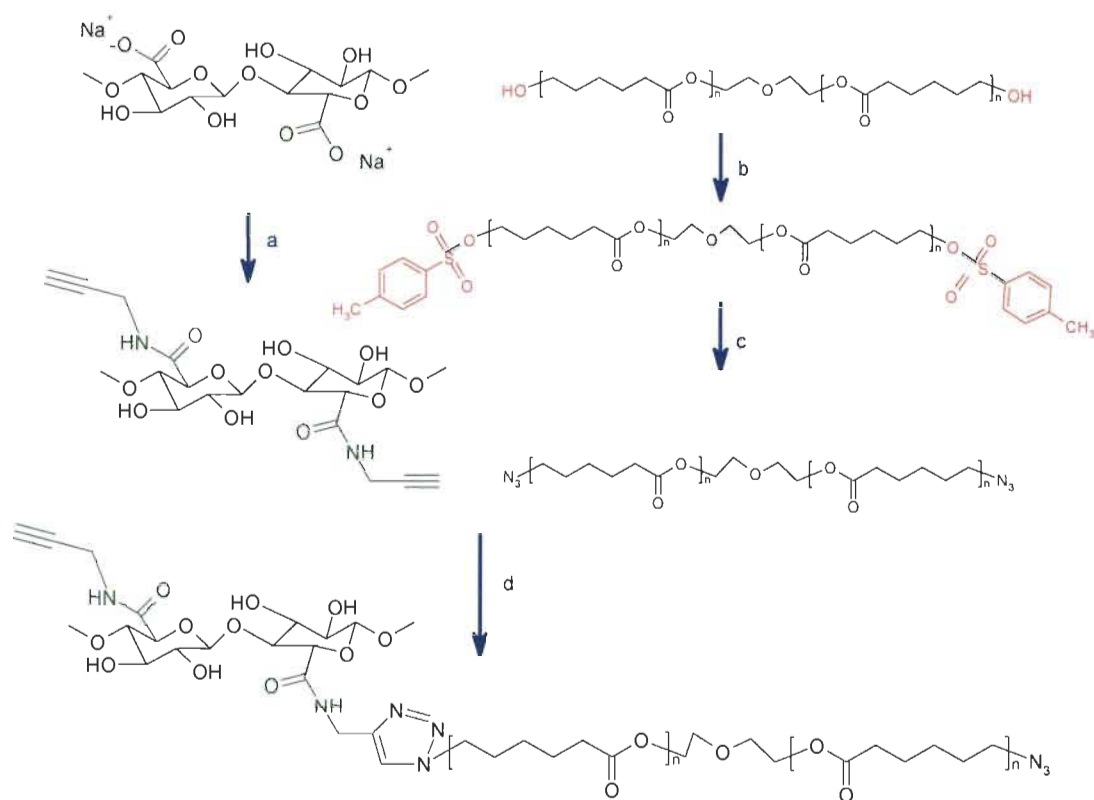
dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride)], 72 mg NHS (N-Hydroxysuccinimide) and 60 μ L of propargylamine, respectively, were added to the ONC suspension, and the mixture was continually stirred at room temperature for 24 h. The suspension was then dialyzed (cutoff = 12 kDa) against a saturated NaCl for 1 day and then against distilled water for 3 days. Finally, the nanocellulose precursor (ONC-PR) was recovered by freeze-drying.

7.5.2.5 Conversion of Polycaprolactone into Azido-Polycaprolactone (PCL-N₃)

The azidation of polycaprolactone-diol into azido-polycaprolactone was achieved in two steps as proposed by Krouit et al. [22] (Figure 7-2). In the first step, 11.44 g of TsCl (60 mmol, 5 equiv/PCL-diol) were dissolved in 40 mL of THF and added dropwise to a stirred solution containing PCL (24 g, 12 mmol), Et₃N (41.5 mL, 0.3 mol, 25 equiv/PCL-diol), trimethylamine hydrochloride (573 mg, 6 mmol, 0.1 equiv/TsCl) in 40 mL of tetrahydrofuran (THF) at room temperature. The mixture was stirred for 1 day. Insoluble products were filtered out, and the clear reaction mixture was poured into a bath of ethyl ether at 0 °C.

The precipitated product, p-toluenesulfonyl-polycaprolactone (PCL-OTs), was recovered and dried under vacuum. The prepared polymer was then weighted, and a yield of 70% was determined. In the second step, 1 g of sodium azide was added to a solution of PCL-OTs (15 g) in 40 mL of dimethylformamide (DMF) under moderate stirring at room temperature for 24 h. The mixture was then filtrated to remove insoluble products, and the ensuing filtrate was poured into hexane at 0 °C.

The precipitated azido-polycaprolactone (PCL-N₃) was recovered and dried under vacuum. The reaction yield was about 80%.



- (a) propargylamine, MES Buffer pH 4, EDAC/NHS, R.T., 24 h;
 (b) TsCl, THF, triethylamine, triethylamine hydrochloride, R.T., 24 h;
 (c) DMF, NaN₃, R.T., 24 h;
 (d) THF, sodium ascorbate

Figure 7-2 Strategy of oxidized nanocelluloses modification adopted in this work.

7.5.2.6 Grafting of Azido-Polycaprolactone onto TONC-PR by Click Chemistry

One-hundred and three grams of ONC-PR and 192 mg PCL-N₃ were mixed in 20 mL of THF. Next, 7.5% w/v of CuSO₄ 5H₂O aqueous solution (100 μL, 0.03 mmol) and 120 μL of ascorbic acid (1 M sol, 0.12 mmol) were added. The heterogeneous mixture was stirred in the absence of light at room temperature. After a 48 h reaction,

the grafted TONC (TONC-g-PCL) were filtered and washed with CH_2Cl_2 and water. After successive Soxhlet extraction with methylene chloride and water, the sample was recovered and dried at 50 °C for 48 h before being characterized.

7.6 Instrumentation

7.6.1 Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR)

Two-percent w/w of dried sample was mixed with KBr, and pellets of the mixture were made. FTIR spectra were recorded using a Perkin-Elmer System 2000 in transmission mode. A total of 32 scans were taken per sample with a resolution of 4 cm^{-1} ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$).

7.6.2 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

XPS experiment was carried out using a Kratos Axis Ultra spectrometer equipped with a monochromatic Al $\text{K}\alpha$ X-ray source ($E = 1486.6\text{ eV}$) with a power of 225 W. Samples were placed in an ultrahigh vacuum chamber ($10\text{--}9$ torr at room temperature) with electron collection by a hemispherical analyzer at a 90° angle. The overall spectrum was shifted to ensure that the C–C/C–H contribution to the C1s signal occurred at 285.0 eV. Gaussian peak profiles were used for spectral deconvolution of C1s spectra.

7.6.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)

Drops of the suspensions were deposited onto glow-discharged carbon-coated electron microscopy grids. The excess liquid was absorbed by a piece of filter paper, and a drop of 2% uranyl acetate negative stain was added before drying. The liquid in excess

was wiped off, and the remaining film of stain was allowed to dry. The specimens were observed using a Philips EM 208S microscope operating at 80 kV.

7.6.4 ^{13}C -NMR

Solid-state CP/MAS ^{13}C spectra were recorded on a Bruker Advance Spectrometer (Bruker Biospin Inc, Milton, ON, Canada) at 75 or 100 MHz (magnetic fields of 7.0 or 9.4 Tesla). Samples were spun at 6 to 8 kHz in a 4 mm ZrO₂ rotor at the magic angle and at room temperature. A contact time of 1 ms and a relaxation time of 1s were accorded to an acquisition of 3000 transients to produce a good quality spectrum. A high power phase altered proton decoupling time-proportional-phase-increment (TAPPI) was applied during free induction decay (FID) acquisition. ^{13}C chemical shifts were determined with reference to adamantane.

7.7 Results and Discussion

7.7.1 TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose

The carboxyl content of oxidized cellulose samples was determined by the electric conductivity titration method [5], as described in Materials and Methods. The results of this titration are shown in Figure 7-3, and a carboxylic content of 1.17 was obtained. The degree of oxidation (DO) was equal to 0.25, and it is given by the

following equation [33]:
$$DO = \frac{162 \times C \times (V_1 - V_2)}{w - 36 \times C \times (V_1 - V_2)}$$

where C is the NaOH concentration (mol/L), V_1 and V_2 are the volume of NaOH (in Litre) required to neutralize the excess protons of hydrochloric acid and those attached to the carboxylic groups, respectively, w is the weight of the oven-dried sample (g), 36 is the difference between the molecular weight of the anhydroglucose unit and

that of the sodium salt of a glucuronic acid and 162 is the molecular weight of one anhydroglucose unit.

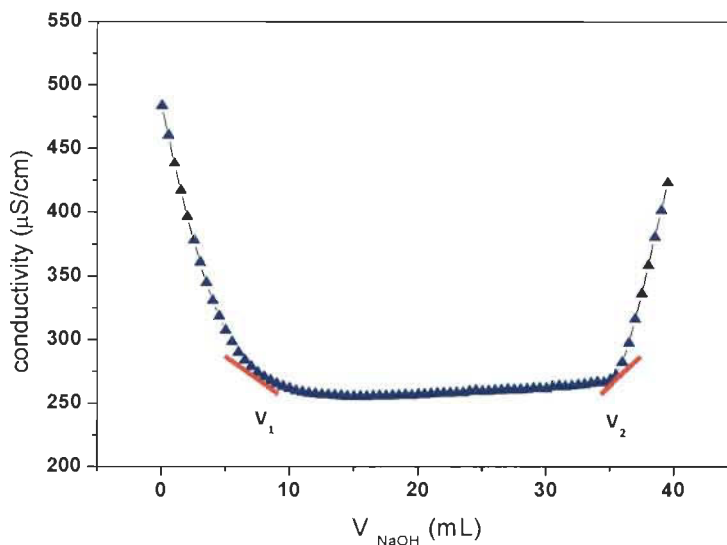


Figure 7-3 Electric conductivity titration of the oxidized cellulose

The grafting density of propargylamine was calculated based on the DO value (0.25) of oxidized cellulose determined by conductivity titration. The value of 0.25 means that 25% of the hydroxymethyl groups on cellulose have been oxidized to corresponding carboxylic acid. Otherwise, every fourth of the anhydroglucose units in ONC contain one carboxyl group. So, the maximum grafting density of propargylamine corresponds to the situation where every fourth of the anhydroglucose units in TONC contain a grafted propargylamine moiety (when the totality of carboxylic acids reacts with propargylamine). As a result, the maximum amount of nitrogen grafted in on oxidized nanocelluloses should be equal to 2.03% (theoretical value = $14/[4 \times (162+40)]$, where 14, 162 and 40 are the molecular weight of nitrogen, the anhydroglucose unit and the attached part of propargylamine, respectively). However, the amount of nitrogen found in the TONC-PR as obtained by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was 1.88% (experimental value/theoretical value $\approx 1.88/2.03$. See XPS results). This corresponds to a grafting density of $\approx 92\%$.

7.7.2 FTIR

Figure 7-4 shows the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of TONC and TONC derivatives. Spectrum a in Figure 7-4 shows one peak near 1734 cm^{-1} corresponding to the C=O band of the carboxylic acid of TONC, which confirms the oxidation of primary alcohols of native cellulose [34]. The second at 1615 cm^{-1} presents the OH bending of absorbed water [35]. The disappearance of the carbonyl stretching band after grafting the propargylamine on TONC (spectrum b) is due to the formation of the amide linkages between the acid groups of TONC and the amino groups of propargylamine. The FTIR band of the C–N bond of the amide appears as a small shoulder at 1534 cm^{-1} .

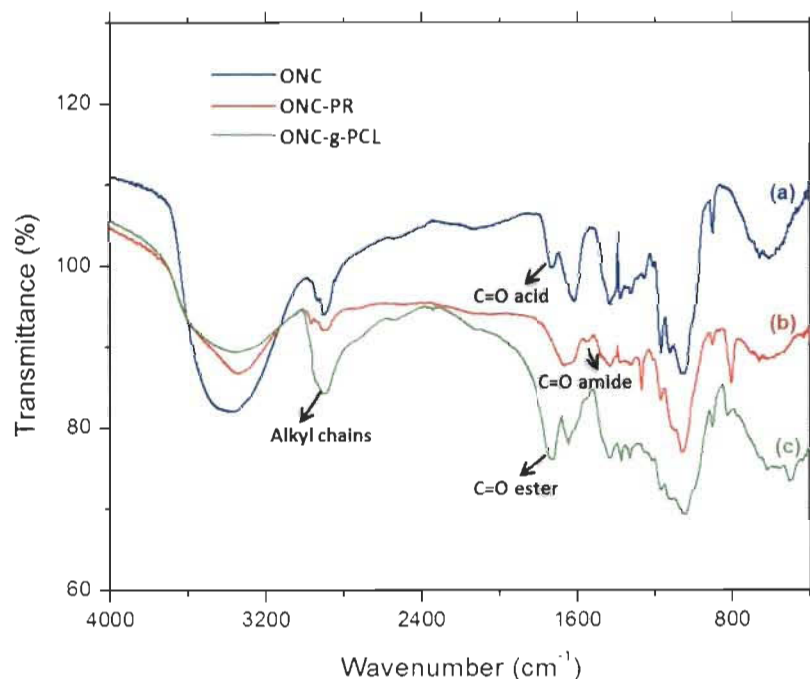


Figure 7-4 FTIR spectra of oxidized nanocelluloses (TONC) alone (a), TONC-propargylamine (PR) (b) and TONC-g-polycaprolactone (PCL) (c).

Finally, the grafting efficiency of polycaprolactone onto the surface of TONC was confirmed by the appearance of a carbonyl stretching band of polyester at 1741 cm^{-1} and an increase in band intensity of an alkyl chain at 2900 cm^{-1} (spectrum c).

Figure 7-5 shows the FTIR spectra of PCL and PCL-N₃. The spectrum of PCL (Figure 7-5 a) shows a peak around 3500 cm^{-1} and a very sharp signal at 1750 cm^{-1} , corresponding to hydroxyl and ester groups, respectively. When tosylated polycaprolactone reacted with NaN₃, the FTIR spectrum of PCL-N₃ (Figure 7-5 b) shows a considerable decrease in the intensity of the peak at 3500 cm^{-1} corresponding to OH groups and the appearance of a new intense band at 2096 cm^{-1} typical of the azide groups, which confirms clearly that more and more azide molecules are covalently coupled to the surface of PCL chains [31].

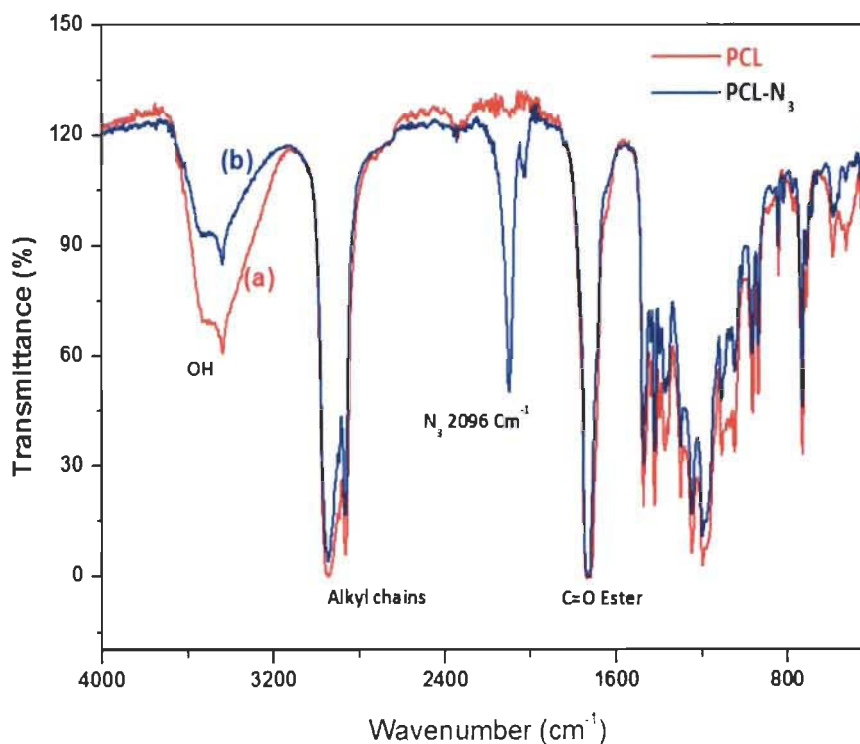


Figure 7-5 FTIR spectra of PCL (a) and azido-polycaprolactone (PCL-N₃) (b).

7.7.3 TEM Images

The Transmission electron micrographs (TEM) images of ONC, ONC-PR and ONC-g-PCL are displayed in Figure 7-6. Figure 7.6A shows that TONC fibres are individualized with a width of about 3–4 nm and length exceeding 1 μm . Shape and size of individualized TONC are similar to those reported by other researchers [6, 14]. After grafting TONC with propargylamine (Figure 7-6B), we do not notice a significant change in the morphology of TONC. Using image processing software, the TEM image of TONC-g-PCL (Figure 7-6C) reveals a significant increase in the width of grafted TONC fibres (25–30 nm).

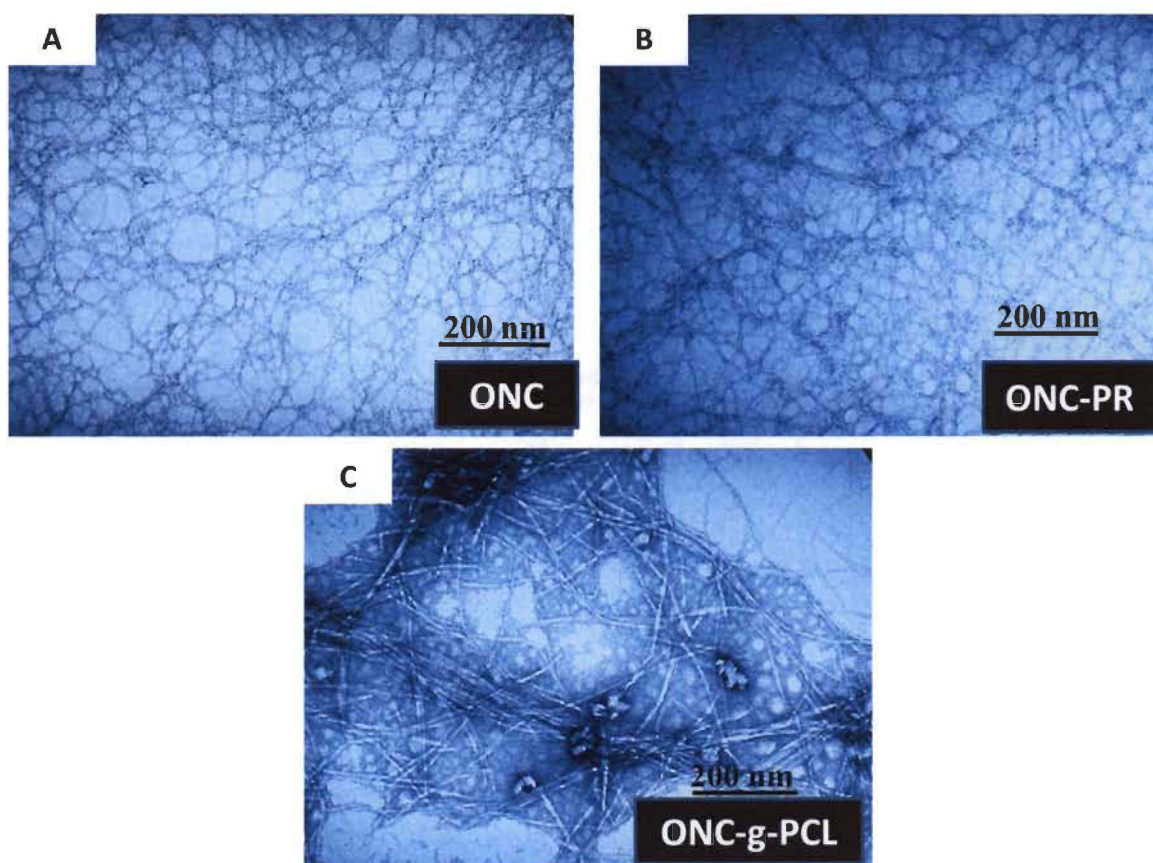


Figure 7-6 Transmission electron micrographs of: (A) ONC, (B) ONC-PR and (C) ONC-g-PCL.

The increase of the width of the grafted TONC fibrils confirms clearly that the PCL chains are incorporated onto the surface of the TONC network.

7.7.4 XPS Results

To further confirm the grafting of PCL on TONC, we have studied our samples using X-ray photoelectron spectroscopy. This technique presents the advantage of determining the composition of a surface layer with a thickness of approximately 10 nm, whereas FTIR spectroscopy presents a depth of analysis of several micrometers. Figure 7-7 shows the XPS spectra of TONC, TONC-PR and TONC-g-PCL. The carbon composition and the experimental atomic composition as determined from the XPS spectra analysis and the calculated oxygen to carbon (O/C) ratio for all samples are summarized in Tables 7-1 and 7-2, respectively. All XPS spectra reveal that C and O are the predominant species and they occur at 285 and 532 eV, respectively.

The grafted samples show a new peak at 400 eV corresponding to the N atom. The deconvolution of the peak corresponding to carbon atoms in the C1s XPS spectrum shows four types of carbon bonds: C–C/C–H (C1sa, 285 eV), C–O (C 1sb, 286.7–8 eV), C=O (C1sc, 288.2–3 eV) and O–C=O (C1sd, 289.2–9 eV). The intensity of the C 1sa peak increased from 18.14% for TONC, as reference to 38.59% for TONC-g-PCL (Table 7-1), which is the consequence of the presence of the alkyl chain of the polymer. Additionally, the intensity of the C1sd peak decreased from 2.49% for TONC to 1.32% for TONC-PR. This decrease was due to the formation of an amide bond between the acid group of TONC and the amino group of the propargylamine. The same peak (C1sd) increased from 1.32% for TONC-PR to 5.1% for TONC-g-PCL, which confirms the grafting of the polyester chain on the TONC [27, 31, 36]. Finally, the analysis of data presented in Table 7-2 shows that the O/C atomic ratio of TONC decreased (from 0.58 to 0.37) as a result of PCL grafting on TONC.

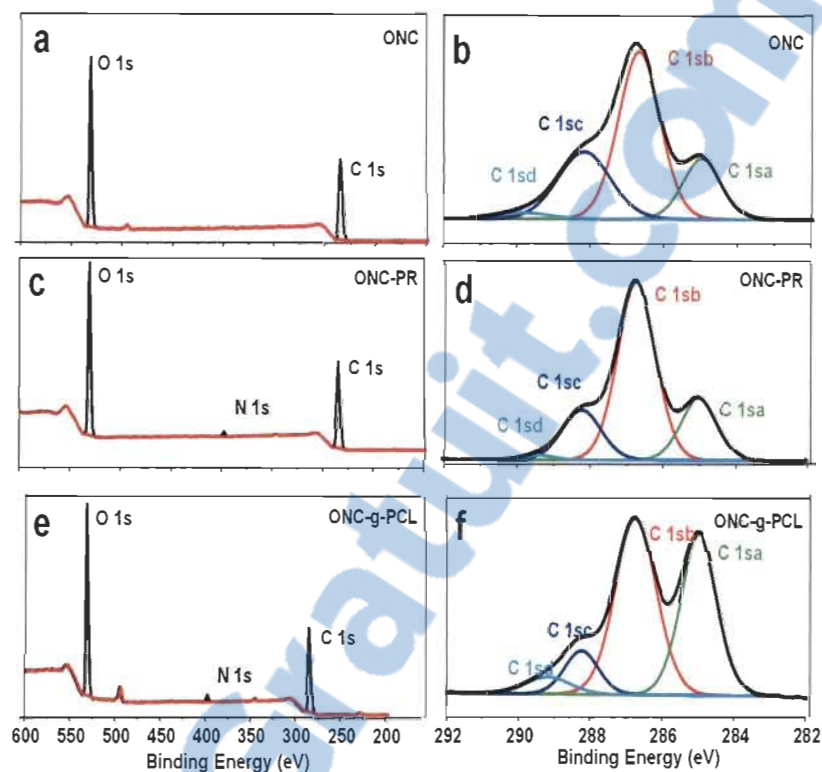


Figure 7-7 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of TONC (a), TONC-PR (c), TONC-g-PCL (e) and deconvolution of their respective C1s peaks (b), (d) and (f).

Table 7-1 C1s narrow scan XPS spectra for TONC, TONC-PR and TONC-g-PCL.

Binding type	C1sa (C-C/C-H)	C1sb (C-O)	C1sc (C=O)	C1sd (O-C=O)
Energy (eV)	285	286.7–8	288.2–3	289.2–9
TONC	18.14	52.71	26.67	2.49
TONC-PR	20.62	60.66	17.40	1.32
TONC-g-PCL	38.59	46.77	9.55	5.1

Table 7-2 Experimental atomic composition and O/C ratio obtained by XPS analysis for TONC, TONC-PR and TONC-g-PCL.

Sample	Atomic content %			O/C
	C	O	N	
TONC	63.16	36.84	0	0.58
TONC-PR	63.24	34.88	1.88	0.55
TONC-g-PCL	70.19	26.54	2.35	0.37

7.7.5 ^{13}C -NMR

To verify a successful click reaction (formation of triazole moiety), we have further characterized our samples using the ^{13}C -NMR technique. ^{13}C -NMR Spectra of TONC, PCL and their derivatives are shown in Figures 7-8 and 7-9.

The results obtained by ^{13}C -NMR analysis are in agreement with those obtained by XPS and FTIR. Figure 7-8 shows clearly the appearance of the peak at 51.8 ppm assigned to the terminal methylene moiety linked to the azido group [31]. In the case of TONC and TONC-g-PCL, Figure 7-9 (TONC-g-PCL) shows the appearance of two peaks at 126 and 147 ppm for the triazole ring [37, 38] and two others peaks at 29 and 43 ppm for propargylic carbons [38]. However, the PCL methylene carbons in the case of TONC-g-PCL are not detected (weak signals between 20 and 30 ppm); this is not totally surprising, because the reactions were carried out under heterogeneous reaction conditions. In addition, the used PCL (oligomer) has a low-molecular-weight ($M_n = 2000$, $DP_n = 20$), while oxidized nanocelluloses have a high molecular weight ($M_n \sim 40,500$, $DP_n \sim 250$). The reaction yield was found to be around 14%, as determined by gravimetry (low). This weakness is due to the strong hydrophilic

behaviour of oxidized cellulose, which has a tendency to form hydrogen bonds between adjacent fibrils and to reduce the interaction with PCL. Efforts to further control the uniformity of this grafting reaction are underway in our laboratory by appropriately adjusting the grafting conditions.

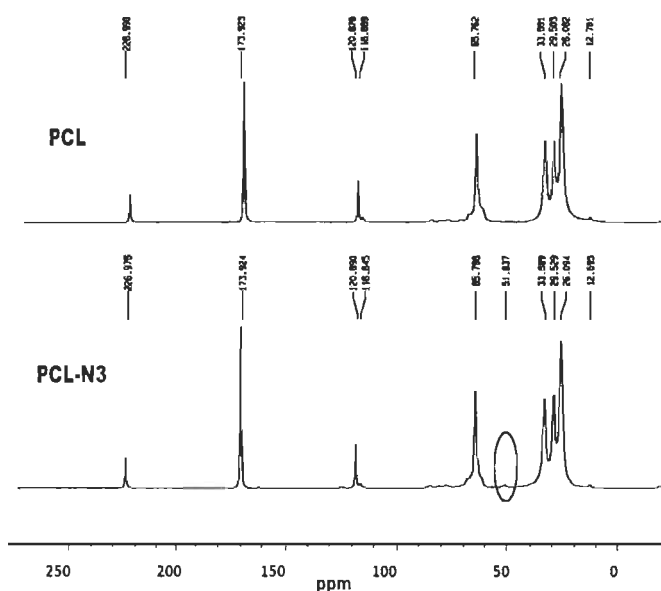


Figure 7-8 ^{13}C -nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of PCL and PCL- N_3 .

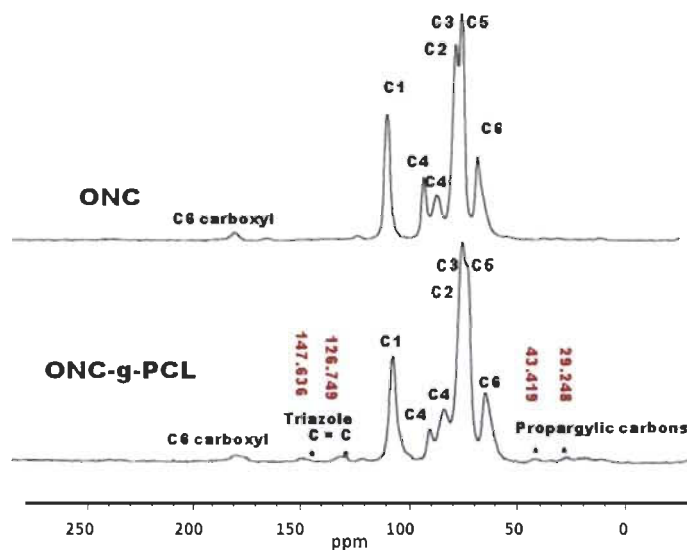


Figure 7-9 ^{13}C -NMR spectra of TONC and TONC-g-PCL.

7.8 Conclusion

We have successfully grafted the polycaprolactone onto oxidized nanocellulose in heterogeneous medium using a click chemistry reaction. This approach represents a rapid, convenient and versatile synthesis of grafted cellulosic nanocelluloses in mild conditions. This surface modification of oxidized nanocellulose was successfully achieved in four steps. The obtained PCL-grafted ONC has been characterized using TEM and FTIR, XPS and ^{13}C -NMR spectroscopies. The results of these techniques confirm this grafting. Consequently, the modification of ONC with hydrophobic polymers, such as PCL, reduces their hydrophilic character by blocking surface hydroxyl and carboxyl groups and, thus, could reduce the moisture uptake. Work is in progress in order to study the mechanical properties and moisture absorption of the obtained product.

7.9 Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the support of the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC). Grateful thanks go to Saïd Barazzouk for reviewing the content of the manuscript.

7.10 References

1. Chanzy, H. Aspects of cellulose structure. In *Cellulose Sources and Exploitation*; Kennedy, J.F., Philips, G.O., William, P.A., Eds.; Ellis Horwood Ltd.: New York, NY, USA, 1990; pp. 3–12.
2. De Nooy, A.E.; Besemer, A.C.; van Bekkum, H. Highly selective nitrosyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans. *Carbohydr. Res.* 1995, 69, 89–98.

3. Chang, P.S.; Robyt, J.F. Oxidation of primary alcohol groups of naturally occurring polysaccharides with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium ion. *J. Carbohydr. Chem.* 1996, 15, 819–830.
4. Beck-Candanedo, S.; Roman, M.; Gray, D.G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules* 2005, 6, 1048–1054.
5. Saito, T.; Isogai, A. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO mediated system. *Carbohydr. Polym.* 2005, 61, 183–190.
6. Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.L.; Vignon, M.; Isogai, A. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 2006, 7, 1687–1691.
7. Bondeson, D.; Mathew, A.; Oksman, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose* 2006, 13, 171–180.
8. Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.L.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Rochas, C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules* 2008, 9, 57–65.
9. Revol, J.F.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault, R.H.; Gray, D.G. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *Int. J. Biol. Macromol.* 1992, 14, 170–172.
10. Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids Surf. A* 1998, 142, 75–82.
11. Azizi Samir, M.A.S.; Alloin, F.; Dufresne, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* 2005, 6, 612–626.

12. Zhang, J.; Elder, T.J.; Pu, Y.; Ragauskas, A.J. Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* 2007, 69, 607–611.
13. Sugiyama, J.; Chanzy, H.; Revol, J.F. On the polarity of cellulose in the cell wall of *Valonia*. *Planta* 1994, 193, 260–265.
14. Mishra, S.P.; Thirree, J.; Manent, A.S.; Chabot, B.; Daneault, C. Ultrasound-catalyzed TEMPO-mediated oxydation of native cellulose for the production of nanocellulose: Effect of process variables. *BioResources* 2011, 6, 121–143.
15. Baiardo, M.; Frisoni, G.; Scandola, M.; Licciardello, A. Surface chemical modification of natural cellulose fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 83, 38–45.
16. Belgacem, M.; Gandini, A. The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. *Compos. Interfaces* 2005, 12, 41–75.
17. Tingaut, P.; Zimmermann, T.; Lopez-Suevos, F. Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose. *Biomacromolecules* 2010, 11, 454–464.
18. Lönnberg, H.; Zhou, Q.; Brumer, H.; Teeri Tuula, T.; Malmström, E.; Hult, A. Grafting of cellulose fibers with poly(ϵ -caprolactone) and poly(lactic acid) via ring-opening polymerization. *Biomacromolecules* 2006, 7, 2178–2185.
19. Hafrán, J.; Zou, W.; Cordova, A. Heterogeneous organoclick derivatization of polysaccharides. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 1362–1366.
20. Optseen, J.A.; van Hest, J.C.M. Modular synthesis of block copolymers via cycloaddition of terminal azide and alkyne functionalized polymers. *Chem. Commun.* 2005, 1, 57–59.
21. Vogt, A.P.; Summerlin, B.S. Efficient route to macromonomers via ATRP and click chemistry. *Macromolecules* 2006, 39, 5286–5292.
22. Stenzel, M.H.; Davis, T.P.; Fane, A.G. Honeycomb structured porous films prepared from carbohydrate based polymers synthesised via the RAFT process. *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 2090–2097.

23. Hernandez-Guerrero, M.; Davis, T.P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M.H. Polystyrene comb polymers built on cellulose or poly(styrene-co-2-hydroxyethyl-methacrylate) backbones as substrates for the preparation of structured honeycomb films. *Eur. Polym. J.* 2005, 41, 2264–2277.
24. Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. Kinetics and mechanism of controlled free-radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate in the presence of an acyclic phosphonylated nitroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 5929–5939.
25. Okada, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress Polym. Sci.* 2002, 27, 87–133.
26. Ikada, Y.; Tsuji, H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Commun.* 1999, 21, 117–132.
27. Habibi, Y.; Goffin, A.-L.; Schiltz, N.; Duquesne, E.; Dubois, P.; Dufresne, A. Bionanocomposites based on poly(epsilon-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. *J. Mater. Chem.* 2008, 41, 5002–5010.
28. Habibi, Y.; Dufresne, A. Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals. *Biomacromolecules* 2008, 9, 1974–1980.
29. Habibi, Y.; Zoppe, O.; Peresin, S.; Richard, A.; Orlando, J. Reinforcing poly(epsilon-caprolactone) nanofibers with cellulose nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2009, 1, 1996–2004.
30. Ahmed Said Azizi, S.; Lonnberg, H.; Fogelstrom, L.; Berglund, L.; Malmstrom, E.; Anders, H. Surface grafting of microfibrillated cellulose with poly(caprolactone)—Synthesis and characterization. *Eur. Polym. J.* 2008, 44, 2991–2997.
31. Krouit, M.; Bras, J. Cellulose surface grafting with polycaprolactone by heterogeneous click-chemistry. *Eur. Polym. J.* 2008, 44, 4074–4081.
32. Bulpitt, P.; Aeschlimann, D. New strategy for chemical modification of hyaluronic acid: Preparation of functionalized derivatives and their use in the formation of novel biocompatible hydrogels. *J. Biomed. Mater. Res.* 1999, 47, 152–169.

33. Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. *Langmuir* 2001, 17, 21–27.
34. Lasseguette, E. Grafting onto microfibrils of native cellulose. *Cellulose* 2008, 15, 571–580.
35. Oh, S.Y.; Yoo, D.I.; Shin, Y.; Seo, G. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydr. Res.* 2005, 340, 417–428.
36. Julien, O.; Krouit, M.; Bras, P.; Thielemans, W.; Belgacem, M.N. Surface modification of cellulose by PCL grafts. *Acta Mater.* 2010, 58, 792–801.
37. Enomoto-Rogers, Y.; Kamitakahara, H.; Yoshinaga, A.; Takano, T. Comb-shaped graft copolymers with cellulose side-chains prepared via click chemistry. *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 2237–2245.
38. Filpponen, I.; Kontturi, E.; Nummelin, S.; Rosilo, H.; Kolehmainen, E.; Ikkala, O.; Laine, J. Generic method for modular surface modification of cellulosic materials in aqueous medium by sequential “click” reaction and adsorption. *Biomacromolecules* 2012, 13, 736–742.

CHAPITRE 8 : ARTICLE SCIENTIFIQUE III

8.1 Avant-propos

L'article scientifique a pour titre anglophone: « Study of the effect of grafting method on surface polarity of Tempo-Oxidized Nanocellulose using Polycaprolactone as the modifying compound: Esterification vs click-chemistry ». Il a été publié au journal scientifique « *Nanomaterials* » en Décembre 2013 Volume 3, Issues 4, p. 638-654.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Abdelhaq Benkaddour

Étudiant au Doctorat en science et génie des matériaux lignocellulosiques
Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à
Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-
Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : abdelhaq.benkaddour@uqtr.ca

Khalil Jradi, Ph.D.

Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à
Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-
Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Khalil.jradi@uqtr.ca

Claude Daneault, Ph.D.

Directeur de thèse et titulaire de la chaire de recherche du Canada en fabrication des
papiers à valeur ajoutée
Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à
Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-
Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Sylvain Robert, Ph.D.

Co-Directeur de thèse

Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Sylvain.Robert@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Benkaddour est le principal auteur de cet article et a effectué une bonne partie des expériences scientifiques et développements associés. M. Jradi a participé à la caractérisation des échantillons. M. Daneault est le directeur de cette recherche et M. Robert est le codirecteur en plus d'être coauteur.

8.2 Résumé

L'objectif principal de la présente étude est l'hydrophobisation de nanocelluloses oxydées (TONC). Le fait que, ces dernières possèdent une polarité importante dû à la présence de nombreuses fonctions hydroxyles/carboxyles, la modification chimique de leur surface est nécessaire afin d'assurer une compatibilité et une adhésion optimales avec les matériaux non polaires. Deux stratégies de greffage ont été analysées et comparées. La première consiste à greffer directement le polycaprolactone (PCL) sur les nanocelluloses, ce greffage a été réalisé par une réaction d'estérification entre la fonction alcool de PCL et la fonction acide des nanocelluloses. La deuxième stratégie, connue sous le nom « click-chemistry », est basée sur la réaction de cyclo-addition 1,3 dipolaire entre un alcyne et un azide pour former le cycle triazole entre les TONC et le PCL. Les dérivées obtenues ont été caractérisés par FTIR, XPS, ATG, et le TEM. Les effets des deux méthodes sur l'hydrophobisation de TONC ont été comparés par l'angle de contact. Les résultats démontrent que ce type de greffage est possible et que la « click-chemistry » s'avère plus efficace que l'estérification.

Mots-clés : Nanocellulose, greffage, Polycaprolactone, Estérification, Click-Chemistry

8.3 Abstract

Esterification and click-chemistry were evaluated as surface modification treatments for TEMPO-oxidized nanocelluloses (TONC) using polycaprolactone-diol (PCL) as modifying compound in order to improve the dispersion of nanofibers in organic media. These two grafting strategies were analyzed and compared. The first consists of grafting directly the PCL onto TONC, and was carried out by esterification between hydroxyl groups of PCL and carboxyl groups of TONC. The second strategy known as click-chemistry is based on the 1,3-dipolar cycloaddition reaction between azides and alkyne terminated moieties to form the triazole ring between PCL and TONC. The grafted samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Thermogravimetry analysis (TGA). Further, the effects of the two treatments on the surface hydrophobization of TONC were investigated by contact angle measurements. The results show that both methods confirm the success of such a modification and the click reaction was significantly more effective than esterification.

Keywords : Nanocellulose, Grafting, Polycaprolactone, Esterification, Click-chemistry,

8.4 Introduction

Nanocelluloses are cellulosic elements having unit sizes of less than 100 nm in at least one dimension. Several recent and current studies in the literature reveal that nanoscale celluloses are being studied intensively for potential utilization in a range of applications such as biomedicine [1,2], biomaterials engineering [3–7], membranes

[8,9], and polymer nanocomposites [10–13]. According to Schadler et al. [14], a polymer nanocomposite is a matrix composite in which the fillers are less than 100 nm in at least one dimension. In the case of nanocelluloses as fillers or reinforcements, the resulting nanocomposites are referred to as cellulose nanocomposites or nanocellulose composites. In depth studies have been conducted on the utilization of bacterial cellulose [15,16], nanocrystalline celluloses from acid hydrolysis [17,18] and micro or nanofibrillated celluloses from mechanical disintegration [19], as reinforcements in polymer nanocomposites. The efficiency of nanofiller dispersion in the matrix is extensively known to critically affect nanocomposite physical and mechanical properties. However, there are some limitations concerning the use of this cellulosic nanomaterial. In fact, the strong hydrophilic behaviour of cellulose has a tendency to form hydrogen bonds between adjacent fibrils (self-aggregation) and reduces the interaction with the hydrophobic molecules and non-aqueous media [20]. In the case of cellulose nanocrystals (CNCs) from acid hydrolysis, they do naturally occur as bundles of rod-like crystallites although intense mechanical agitation is needed [21]. In the case of microfibrillated celluloses (MFCs), they continue to exist as interconnected nanofibrillar structures even after intense attrition from multiple passes through high intensity homogenizers [22]. These limitations stem primarily from the high affinity of nanocelluloses for water and their inability to disperse readily in organic solvents. To overcome this problem, a massive variety of chemical modification techniques including coupling hydrophobic small molecules [23–25], grafting polymers and oligomers [26,27], and adsorbing hydrophobic compounds [28,29] to the surface of nanocelluloses were employed.

Recently, according to Saito et al. [30,31], it was reported that 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl(TEMPO)-mediated selective oxidation of primary alcohols of cellulose fibers is an alternate promising route to obtain individualized microfibrils. In contrast to conventional CNCs and MFCs, TEMPO-oxidized nanocelluloses (TONC) represent a different form of highly individualized and multi-functionalized

nanocelluloses, which was attributed to aqueous medium repulsion due to their high surface charge densities. Given that TONC possess multiple advantages, such as, multifunctionality of surface nanofibers and stability of structural integrity of cellulose (the co-existence of crystalline and amorphous domains), we perceived potential advantages in the utilization of TONC as nanocomposite reinforcements.

In the present work, we used at first, a high-intensity ultrasound (170 kHz) in combination with a TEMPO system to oxidize the primary hydroxyl groups on the cellulose to carboxylate groups in order to produce TONC. Then, we converted the carboxyl groups on TONC surfaces into hydrophobic groups for the promotion of TONC dispersion in organic media. So, TONC surfaces were derivatized with polycaprolactone (PCL) as a model hydrophobic compound. Two main pathways to attach PCL to TONC surfaces were evaluated: (1) covalent coupling through esterification reactions; and (2) copper (I)-catalyzed Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition (click-chemistry). Unfortunately, the grafting of PCL by esterification did not exceed 5% w/w and the grafting was not sufficient to yield a hydrophobic composite. This modest grafting yield was attributed to the large molecular weight of PCL inducing an important steric hindrance and thus negatively affecting the grafting density.

To overcome this limitation, we have used a new grafting way developed by Barner-Kowollik et al. [32], called click-chemistry. This strategy consists in moving away the PCL macromolecules from the nanofiber's surface intercalating a spacer molecule between TONC and the PCL chains. Thus, an alkyne-terminated spacer molecule, 10-Undecyn-1-ol was grafted onto TONC by esterification reaction, followed by its reaction with PCL via click-chemistry.

The target of this work was to graft high quantities of PCL chains onto TONC. Thus, two specific objectives were set to achieve the main goal. The first one was to evaluate the efficiency of (1) and (2) as treatment methods for the coupling of PCL to TONC surfaces and the second was to evaluate the effects of (1) and (2) on the surface

polarity of TONC. The strategy of TONC modification adopted in this study is illustrated in Figure 8-1.

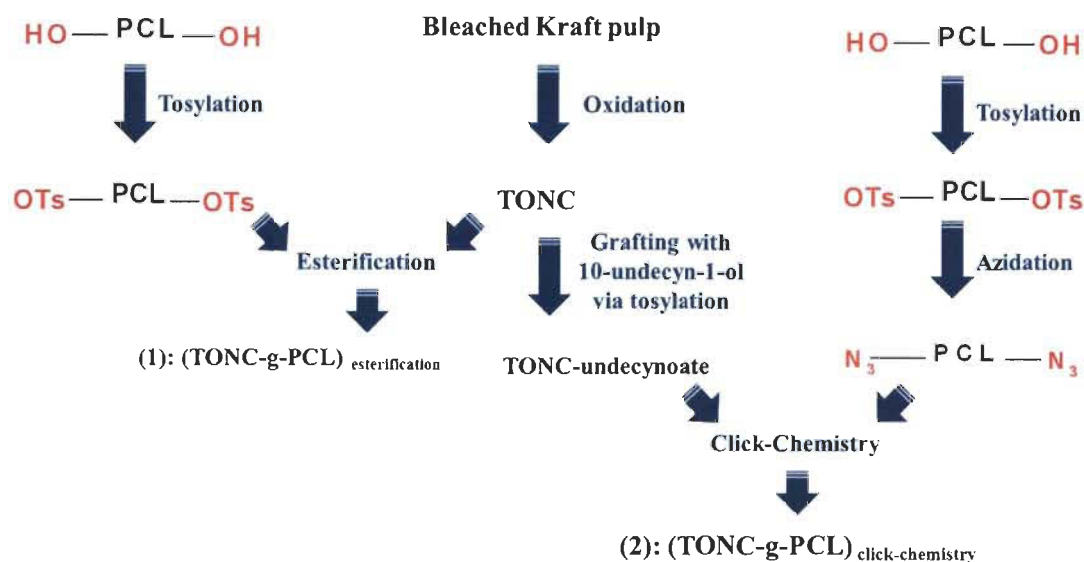


Figure 8-1 Strategy of TONC modification adopted in this study

8.5 Experimental

8.5.1 Materials

A Commercial never-dried bleached kraft pulp was used as the starting material for the oxidized nanocelluloses, 10-Undecyn-1-ol (96%), magnesium sulfate (MgSO_4), sodium bicarbonate (NaHCO_3), polycaprolactone-diol (M_n 2000; Sigma-Aldrich), *p*-toluenesulfonyl chloride (TsCl), sodium azide (NaN_3), sodium L-ascorbate, copper (II) sulphate pentahydrate ($\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$) and NaBr were purchased from Sigma-Aldrich. sodium hypochlorite (NaOCl) was procured locally. Chemicals and solvents were commercial products used as received.

8.5.2 Preparation of Oxidized Nanocelluloses TONC by ultrasound-TEMPO-NaBr- NaOCl-oxidation

According to the method of Mishra et al. [39], the oxidation was carried out in a specially designed glass reactor placed in an ultrasonic bath. The glass reactor held 20 g (wt. %) pulp sample (1% pulp consistency) in deionized water. The reaction was carried out under a frequency equal to 170 kHz, at 1000 W of ultrasonic power intensity. Both 4-acetamido TEMPO (0.46 g, 0.11 mmol per g cellulose fiber), and NaBr (1.27 g, 0.617 mmol per g cellulose fiber) were dissolved in 50 mL of de-ionized water and added to the fiber suspension. A pH-stat was used to maintain the pH using 0.5 M NaOH or 0.5 M HCl. The oxidation process was started by adding the desired amount of the NaOCl solution (3.75 mmol NaOCl per g of cellulose fiber), at 25 °C. The reaction was stopped after 90 minutes by adding 50 mL of ethanol, and the final pH of the solution was adjusted to 7.0 by adding 0.5 M NaOH or 0.5 M HCl as required. The US-TEMPO-oxidized cellulose slurry was filtered, thoroughly washed with de-ionized water, and preserved at 4 °C.

8.5.3 Measurement of Carboxyl Group Content

The carboxylic content in the oxidized cellulose was determined using the conductometric titration method using a Dosimat 765 (Metrohm) titrator according to the technique of Saito and Katz [41,43]. In this procedure, the sodium carboxylate groups in the TEMPO oxidized celluloses were converted to the free carboxyl form by treating the sample with 0.1 M HCl solution three times and, finally, thoroughly washing with de-ionized water to remove the excess acid. The oxidized pulp prepared in this way was transferred to a 600 mL beaker containing 450 mL of 0.001 N NaCl solution and mixed well. Five millilitres of 0.1 N HCl was added to the fiber suspension before starting titration of the carboxylate groups with 0.1 N NaOH solution. At the end of the titration, the fibers were filtered under vacuum, washed and dried in an oven at 105 °C

to determine the exact weight of the sample. The carboxyl content expressed in mmol/g was calculated by the software (Soft Imaging System).

8.5.4 Production of TEMPO-Oxidized Nanocelluloses (TONC)

The oxidized cellulose sample (0.4 g) was suspended in water (400 mL) at 0.1% concentration. The slurry was mechanically homogenized by means of blender for a total time of 20 min [44]. The obtained suspension was centrifuged at $10,000\times g$ for 15 min in order to separate oxidized nanocelluloses (supernatant) from the non-fibrillated fraction.

8.5.5 Synthesis of click precursor bearing Alkyne Groups (TONC-Undecynoate)

The grafting of 10-Undecyn-1-ol onto TONC was achieved in two steps. In the first step, 4.1 g of 10-Undecyn-1-ol (4.67 mL) were added to triethylamine (2.30 g) and 4-dimethylaminopyridine (0.40 g). The mixture was dissolved in CH_2Cl_2 (50 mL), and the solution was cooled over an ice bath. Tosyl chloride (8.00 g, 42 mmol) dissolved in CH_2Cl_2 (50 mL) was slowly added to the mixture over a period of 40 min. After 4 h at room temperature, the mixture was poured onto saturated aq. NaHCO_3 (200 mL).

The crude product was extracted with CH_2Cl_2 , dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated under vacuum. The prepared product (11-(4-methylbenzenesulfonyl)-1-undecyne) was then weighed and a yield of 30% was determined. In the second step, 2 g of 11-(4-methylbenzenesulfonyl)-1-undecyne) was added to 1000 mL of TONC (0.2% w/v) under moderate stirring at 50 °C. After 36 h, chemically modified TONC-Undecynoate was isolated by filtration and poured into 1L of water. Then purification was performed by successive washing with water and ethanol and drying at 50 °C, for 48 h before being characterized.

8.5.6 Synthesis of p-toluenesulfonylpolycaprolactone (PCL-OTs)

As proposed by Krouit et al. [44], 11.44 g of TsCl (60 mmol, 5 equiv/PCL-diol) were dissolved in 40 mL of THF and added dropwise to a stirred solution containing PCL (24 g, 12 mmol), Et₃N (41.5 mL, 0.3 mol, 25 equiv/PCL-diol), trimethylamine hydrochloride (573 mg, 6 mmol, 0.1 equiv/TsCl) in 40 mL of tetrahydrofuran (THF) at room temperature. The mixture was stirred for 1 day. Insoluble products were filtered out, and the clear reaction mixture was poured into a bath of ethyl ether at 0 °C. The precipitated product, p-toluenesulfonyl-polycaprolactone (PCL-OTs), was recovered and dried under vacuum. The prepared polymer was then weighted, and a yield of 70% was determined.

8.5.7 Synthesis of azido-polycaprolactone (PCL-N₃)

One gram of sodium azide was added to a solution of PCL-OTs (15 g) in 40 mL of dimethylformamide (DMF) under moderate stirring at room temperature for 24 h. The mixture was then filtrated to remove insoluble products, and the ensuing filtrate was poured into hexane at 0 °C. The precipitated azido-polycaprolactone (PCL-N₃) was recovered and dried under vacuum. The reaction yield was about 80%.

8.5.8 Esterification of TONC by PCL-OTs ((TONC-g-PCL)_{Ester})

1.62 g of p-toluenesulfonylpolycaprolactone were dissolved in 15 mL of ethanol and added to a stirred aqueous suspension of TONC (500 mL 0.2%) at room temperature. After 36 h reaction, the mixture was filtrated to remove sodium tosylate and unreacted PCL-OTs and the purification was then performed by successive washing with water and methanol. Finally, the grafted product was recovered and dried under vacuum before being characterized. The adopted strategy is presented in Figure 8-2.

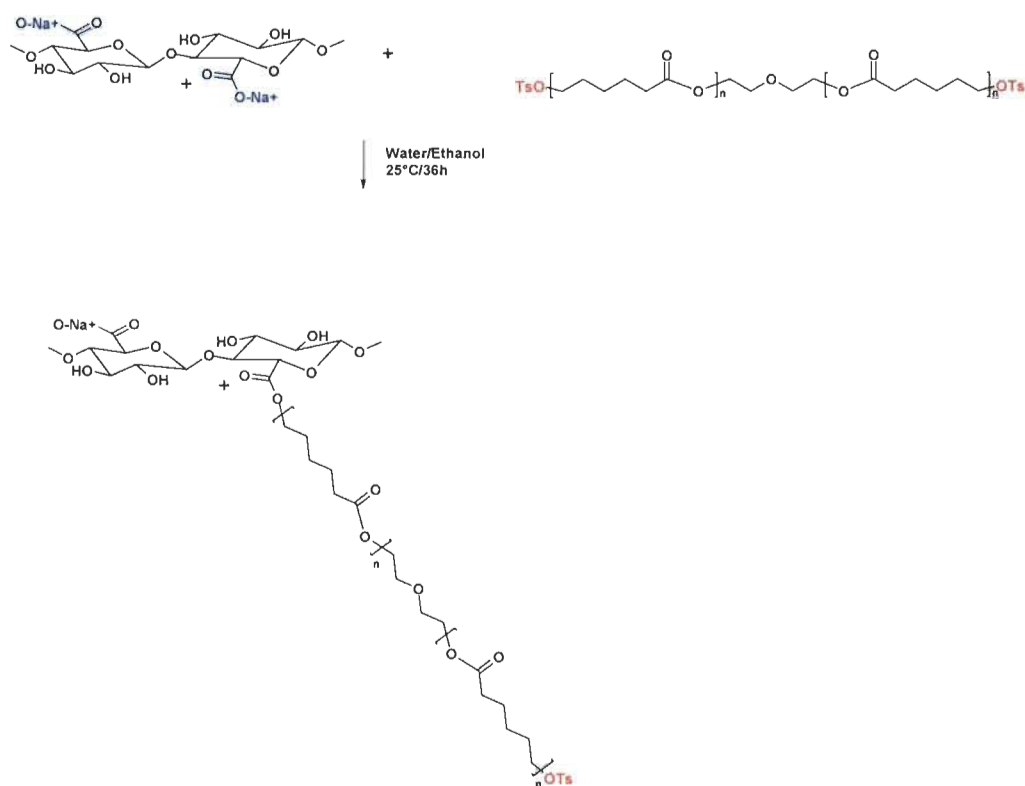


Figure 8-2 Strategy adopted for the grafting of polycaprolactone-diol onto TONC by direct esterification

8.5.9 Grafting of PCL-N₃ onto TONC-Undecynoate by click chemistry ((TONC-g-PCL)_{click})

One gram of cellulose undecynoate fibres were added to a solution of azido-polycaprolactone (1.620 g, 1.23 mmol) in 40 mL of THF, to which freshly prepared solutions of sodium Ascorbate (250 μ L, 0.25 mmol, 1 M) in water and a 75% solution of copper (II) sulfate pentahydrate in water (170 μ L, 0.05 mmol) were added. The heterogeneous mixture was stirred in the absence of light, at room temperature. After 36 h reaction, the grafted cellulose fibres were filtered and washed with CH₂Cl₂ and water. After successive Soxhlet extraction with methylene chloride and water, the fibres were recovered, dried at 50 °C for 48 h before being characterised. The adopted strategy is presented in Figure 8-3.

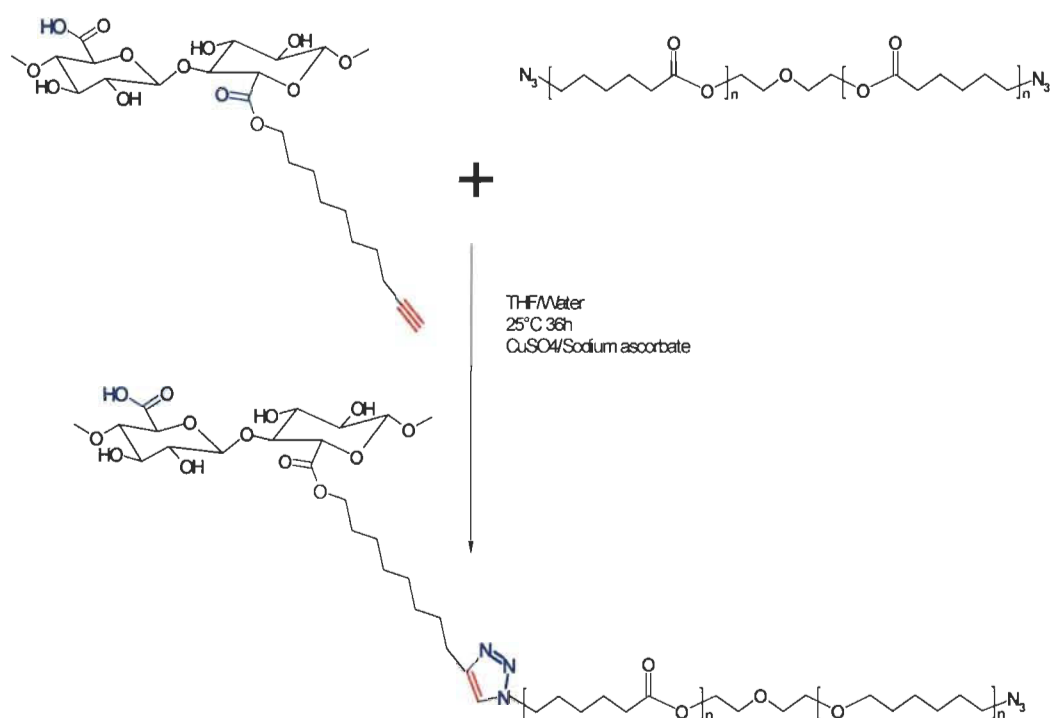


Figure 8-3 Strategy adopted for the grafting of polycaprolactone-diol onto TONC by click-chemistry

8.6 Characterization

8.6.1 Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR)

Two-percent w/w of dried sample was mixed with KBr, and pellets of the mixture were made. FTIR spectra were recorded using a Perkin-Elmer System 2000 in transmission mode. A total of 32 scans were taken per sample with a resolution of 4 cm^{-1} ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$).

8.6.2 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

XPS experiment was carried out using a Kratos Axis Ultra spectrometer equipped with a monochromatic Al K α X-ray source ($E = 1486.6\text{ eV}$) with a power of

225 W. Samples were placed in an ultrahigh vacuum chamber (10^{-9} torr at room temperature) with electron collection by a hemispherical analyzer at a 90° angle. The overall spectrum was shifted to ensure that the C–C/C–H contribution to the C1s signal occurred at 285.0 eV. Gaussian peak profiles were used for spectral deconvolution of C1s spectra.

8.6.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)

Drops of the suspensions were deposited onto glow-discharged carbon-coated electron microscopy grids. The excess liquid was absorbed by a piece of filter paper, and a drop of 2% uranyl acetate negative stain was added before drying. The liquid in excess was wiped off, and the remaining film of stain was allowed to dry. The specimens were observed using a Philips EM 208S microscope operating at 80 kV.

8.6.4 TGA

Thermal stability analysis (TGA and DTGA) of the samples was carried out in a Perkin-Elmer (Pyris Diamond) Thermoanalyzer. Samples of pure ONC, PCL, and composites were heated in open platinum pans from 50 to 575 °C, under a nitrogen atmosphere, at a heating rate of 5 °C/min. Then samples were heated from 575 to 950 °C under air at a heating rate of 15 °C/min.

8.6.5 Contact angle

CA measurements have been carried out on pellet sample before and after treatment in order to determine the change in wettability. The water sessile drop contact angle (CA) measurements were carried out on our substrates using an FTA4000Microdrop instrument (First Ten Angstroms, USA) equipped with a CCD camera. All measurements were performed 8 times for each sample.

8.7 Results and discussion

Conductometric titration was used to obtain the degree of oxidation of TONC before (DO) and after (DO1) coupling with 10-Undecyn-1-ol. The coupling yield was then calculated using the following equation:

$$CY(\%) = \left(\frac{DC}{DO} \right) \times 100$$

where $DC = DO - DO1$

The degree of oxidation (DO) was equal to 0.25, and it is given by the following equation [26]:

$$DO = \frac{162 \times C \times (V_1 - V_2)}{w - 36 \times C \times (V_1 - V_2)}$$

Where C is the NaOH concentration (mol/L), V_1 and V_2 are the volume of NaOH (in Liter) required to neutralize the excess protons of hydrochloric acid and those attached to the carboxylic groups, respectively, w is the weight of the oven-dried sample (g), 36 is the difference between the molecular weight of the anhydroglucose unit and that of the sodium salt of a glucuronic acid and 162 is the molecular weight of one anhydroglucose unit. The DO1 and CY (%) for TONC-Undecynoate were equal to 0.17 and 32, respectively. For both methods, the reaction yields were found to be around 5% and 20 % for direct esterification and click reaction, respectively. These values were determined by gravimetry using the following equation:

$$G = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right)$$

Where G is the weight gain, m_f and m_i are the weights of TONC after and before the grafting respectively.

8.7.1 FTIR experiments

FTIR spectroscopy was used to compare TONC fibers before and after grafting. Figure 8-4 shows the coupling of TONC by 10-Undecyn-1-ol. The deconvolution of the peak at 1610-1640 cm^{-1} (spectrum b) shows two others peak. The first at 1610 cm^{-1} , characteristic to the C=O band of TONC, which confirms the selective oxidation of primary alcohol of cellulose. The second band at 1638 cm^{-1} represents the OH bending of adsorbed H_2O .

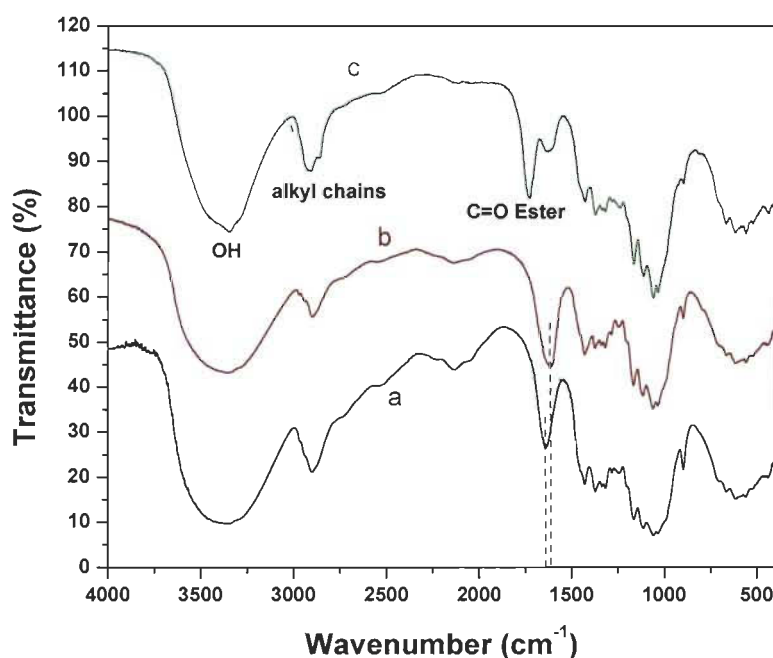


Figure 8-4 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of Kraft pulp (a), Tempo-oxidized nanocelluloses (TONC) alone (b) and TONC-Undecynoate (c).

The FTIR spectra of dry TONC-Undecynoate (spectrum c) shows the appearance of the band at 1731 cm^{-1} , characteristic to ester O-C=O moiety. No decrease was noticed in the signal corresponding to the OH functions appearing around 3365 cm^{-1} , whereas, a

significant decrease in the signal at 1610 cm^{-1} was observed. This decrease was due to the formation of an ester bond between carboxylate group of TONC and the alcohol group of 10-Undecyn-1-ol as a result of the formation of TONC-Undecynoate. Moreover, the $\text{C}\equiv\text{CH}$ signal expected to appear at 3300 cm^{-1} , was found to be overlapped by the peak corresponding to hydroxyl group. In addition, this coupling was also confirmed by the increase of the signal at 2900 cm^{-1} corresponding to the alkyl chains of the spacer molecule (10-Undecyn-1-ol) which containing 9 methylene carbons.

Figure 8-5 shows the FTIR spectra of PCL and PCL- N_3 . The spectrum of PCL (spectrum a) shows a peak around 3500 cm^{-1} and a very sharp signal at 1750 cm^{-1} , corresponding to hydroxyl and ester groups, respectively. When tosylated polycaprolactone reacted with NaN_3 , the FTIR spectrum of PCL- N_3 (spectrum b) shows a considerable decrease in the intensity of the hydroxyle groups at 3500 cm^{-1} and the appearance of a new intense band at 2096 cm^{-1} typical of the azide groups, which confirms clearly that more and more azide molecules are covalently coupled to the surface of PCL chains.

Figure 8-6 shows that both methods were successful in attaching PCL to TONC surfaces. In the case of direct esterification, spectrum a, shows a very weak peak at 1725 cm^{-1} and no significant increase in the intensity of the peak at 2900 cm^{-1} which confirms the low grafting that was found by gravimetry (5%). This low grafting can be attributed to the large molecular weight of PCL which induce an important steric hindrance and thus affecting negatively the grafting yield. In the case of click reaction, spectrum b shows the appearance of an intense band at 1725 cm^{-1} typical of ester groups of PCL.

Moreover, the significant increase in the intensity of the peak at 2900 cm^{-1} shows clearly that the steric hindrance is the main reason that affects the grafting in the case of direct esterification.

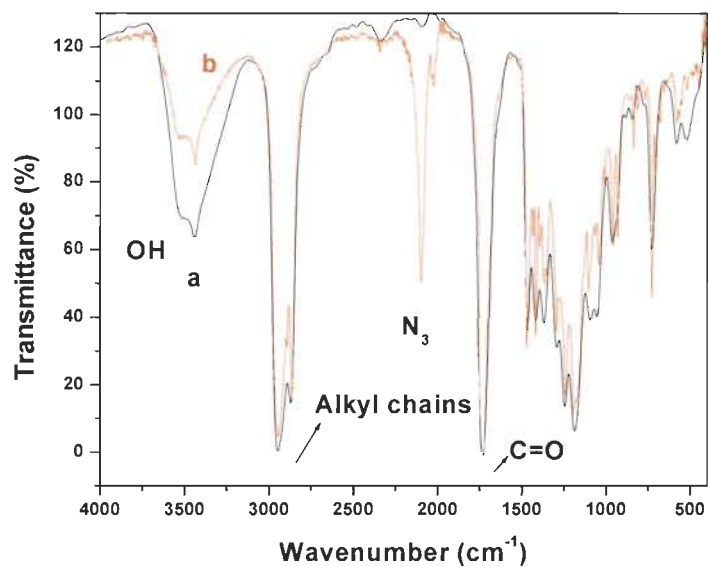


Figure 8-5 FTIR spectra of PCL (a) and azido-polycaprolactone (PCL-N₃) (b).

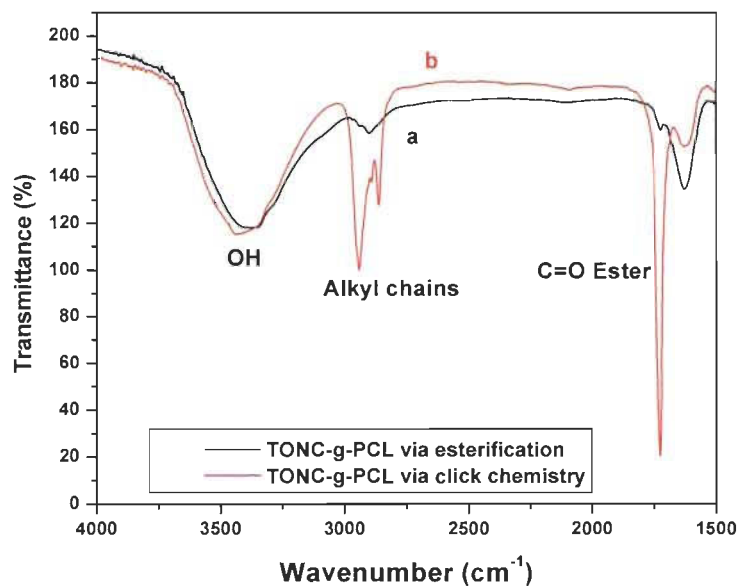


Figure 8-6 FTIR spectra of TONC-g-PCL via esterification (a) and TONC-g-PCL via click-chemistry (b).

8.7.2 XPS results

The grafting of PCL polymer was also confirmed by XPS measurements. Figures 8-7, 8-8 and 8-9 show the XPS spectra of TONC, (TONC-g-PCL)_{ester} and (ONC-g-PCL)_{click}, respectively.

The carbon composition and the experimental atomic composition as determined from the XPS spectra analysis and the calculated oxygen to carbon (O/C) ratio for all samples are summarized in Tables 8-1 and 8-2, respectively. All XPS spectra reveal that C and O are the predominant species and they occur at 285 and 532 eV, respectively.

After grafting TONC with PCL by esterification (Figure 8-8), we do not notice a significant change in its XPS spectrum compared to that of TONC (Figure 8-7). This is due to the low grafting of polycaprolactone onto TONC. Whereas, in the case of grafted TONC with PCL by click-chemistry, the spectrum shows a new peak at 400 eV corresponding to the N atom (Figure 8-9).

Additionally, in the high-resolution carbon spectra, the intensity of the C1sa peak increased from 9.86% for TONC to 70.11% for (TONC-g-PCL)_{click} (Table 1), which confirms the presence of the alkyl chain of the polymer.

Likewise, the intensity of the C1sd peak increased from 4.07% for TONC to 11.46% for (TONC-g-PCL)_{click}, which confirms the high quantity of grafted chains of the polyester on the TONC [32-35].

Finally, the analysis of data presented in Table 8-2 shows that the O/C atomic ratio of ONC decreased (from 0.49 to 0.26) as a result of PCL grafting on TONC.

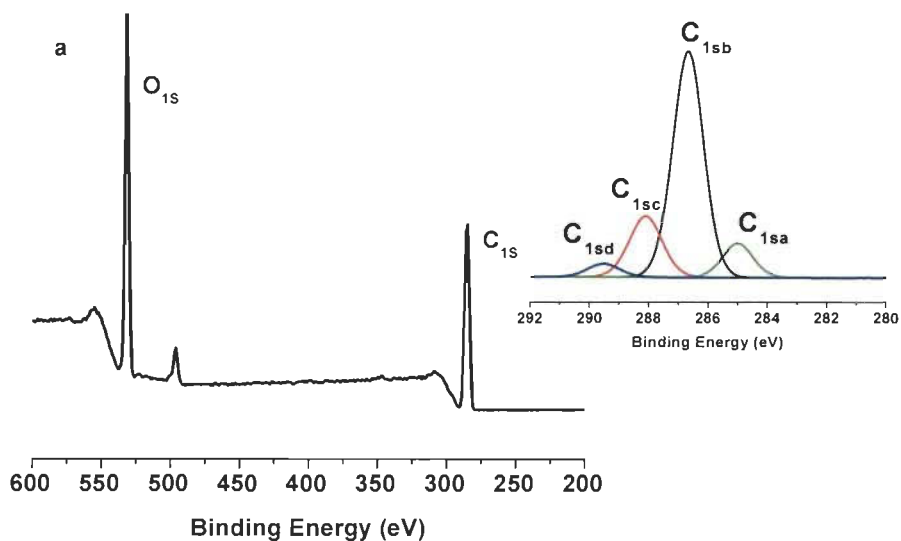


Figure 8-7 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of TONC and deconvolution of its C_{1s} peak

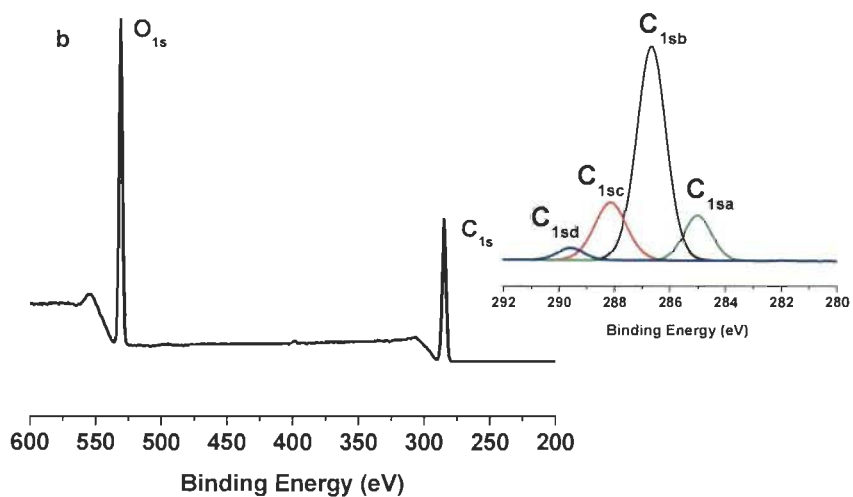


Figure 8-8 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of TONC-g-PCL via esterification method and deconvolution of its C_{1s} peak

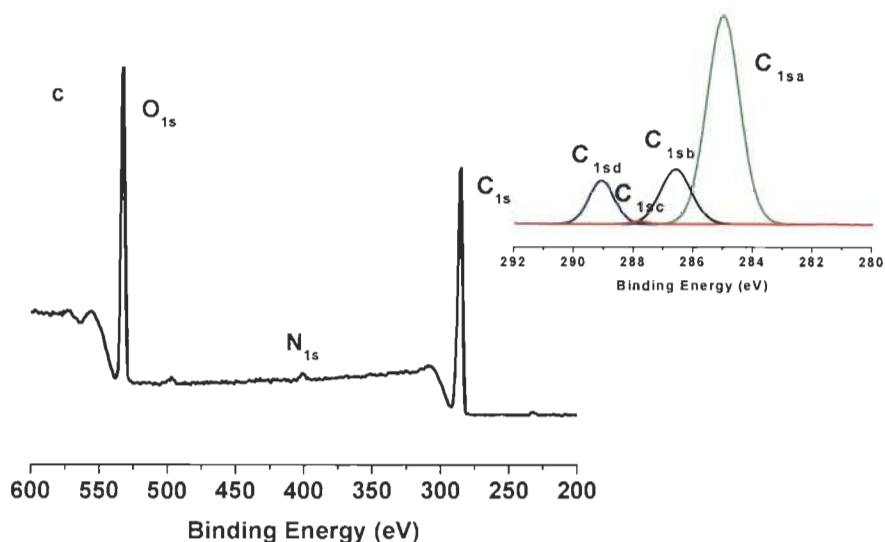


Figure 8-9 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of TONC-g-PCL via Click-Chemistry method and deconvolution of its C1s peak

Table 8-1 C1s narrow scan XPS spectra for TONC, (TONC-g-PCL) ester and (TONC-g-PCL) click.

Binding type	C 1sa (C-C/C-H)	C 1sb (C-O)	C 1sc (C=O)	C 1sd (O-C=O)
Energy (eV)	285	286.5–7	288	289.2–9
TONC	9.86	66.91	19.16	4.07
(TONC-g-PCL) _{ester}	12.89	64.96	18.86	3.29
(ONC-g-PCL) _{click}	70.11	17.89	0.54	11.46

Table 8-2 Experimental atomic composition and O/C ratio obtained by XPS analysis for TONC, (TONC-g-PCL)ester and (TONC-g-PCL)click.

Sample	Atomic content %			O/C
	C	O	N	
TONC	67.11	32.89	0	0.49
(TONC-g-PCL) _{ester}	68.46	31.55	0	0.46
(ONC-g-PCL) _{click}	75.26	20.80	3.94	0.26

8.7.3 TEM results

The transmission electron micrographs of TONC, (TONC-g-PCL)_{ester} and (TONC-g-PCL)_{click} are displayed in Figure 8-10.

Figure 8-10A shows that TONC fibers are individualized with a width of about 3 nm and length exceeding 1 μm . Shape and size of individualized TONC are similar to those reported by other researchers [31, 39]. After grafting TONC with PCL by esterification (Figure 8-10B), we do not notice a significant change in the morphology of TONC, this is due to the low grafting of PCL on fibers, which confirms the ineffectiveness of esterification as a method of grafting. In the case of grafting TONC with PCL by click chemistry, the TEM image (Figure 8-10C) reveals a significant increase in the width of grafted TONC fibres (30 nm).

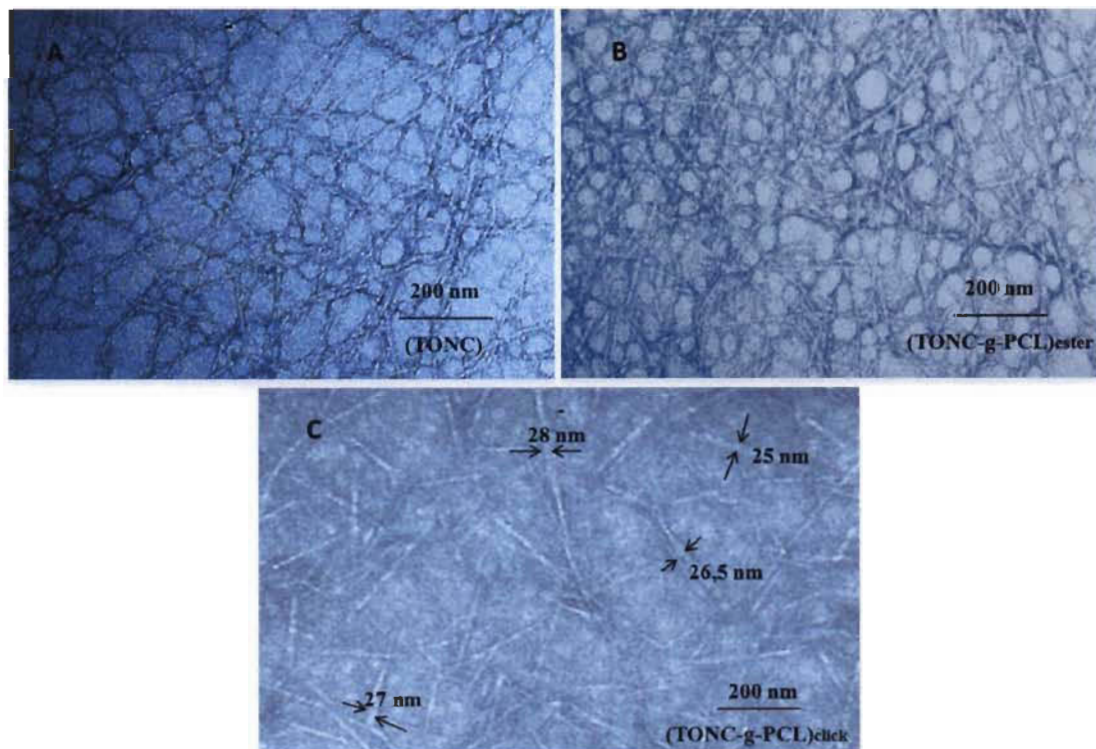


Figure 8-10 Transmission electron micrographs of: (A) TONC, (B) (TONC-g-PCL)_{ester} and (C) (ONC-g-PCL)_{click}.

The increase of the width of the grafted TONC fibrils confirms clearly that the PCL chains are incorporated onto the surface of the TONC network. In addition, the fibers became slightly agglomerated due to the decrease in polarity of TONC, which reduces the dispersion of the fibers in the polar solvents.

8.7.4 TGA results

Additional evidence of PCL binding was obtained from the decomposition behavior in thermogravimetry as shown in the thermograms of TONC, TONC-g-PCL and PCL (Figure 8-11). In general, thermal decomposition of unmodified cellulose proceeds at 320–360 °C. TEMPO-mediated oxidation significantly decreases the thermal stability of native cellulose [37,38]. The present result for TONC (see black curve) was related to decarbonation of the formed anhydroglucuronic acid groups [39]. The main decomposition event of TONC is resolved into two peaks, which likely represent the decomposition of the TONC surface and core fractions. After grafting PCL onto TONC, (Figure 8-11 green curve), these peaks were shifted to slightly higher temperatures and a third peak appears at 370 °C characteristic of the decomposition of grafted PCL. The decrease in PCL weight ~20% in the blue curve was determined by extrapolation of the PCL component (dotted line). By assuming that the grafted PCL decomposes in the same way as in the red curve, the weight fraction of PCL in the TONC-g-PCL_{click} was 20%. Compared to TONC, the thermogram of TONC-g-PCL ester showed the same degradation behavior (orange curve), which confirms the low grafting of PCL by direct *esterification*.

By assuming that the grafted PCL decomposes in the same way as in red curve, the weight fraction of PCL in the TONC-g-PCL_{click} was 20%. Compared to TONC, the thermogram of TONC-g-PCL_{ester} showed the same degradation behavior (orange curve), which confirms the low grafting of PCL by direct esterification.

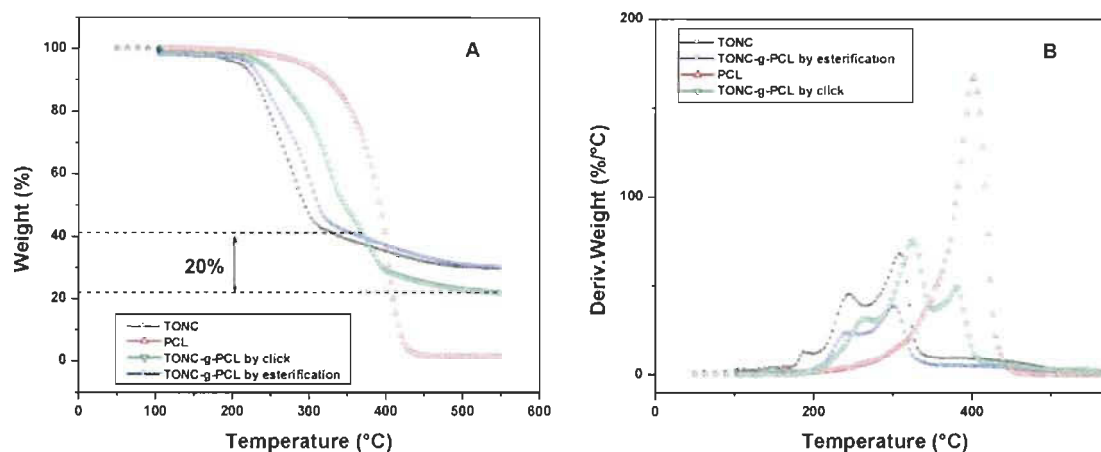


Figure 8-11 TGA (A) and differential thermogravimetry (B) curves of PCL (red curve), TONC (black curve), TONC-g-PCL via esterification reaction (orange curve) and TONC-g-PCL via click reaction (blue curve).

8.7.5 Contact angle results

To verify the polarity of TONC-g-PCL, we further characterized our samples using contact angle (CA) measurements which allow the estimation of the change in the hydrophobicity of the TONC-g-PCL compared to unmodified TONC. While the water droplet was rapidly adsorbed on the surface of $(\text{TONC-g-PCL})_{\text{ester}}$, the initial shape of the water droplet remained unchanged for a much longer period of time in the case of the $(\text{TONC-g-PCL})_{\text{click}}$ (Figure 8.13). In addition, a significant increase in contact angle values was observed for $(\text{TONC-g-PCL})_{\text{click}}$ ($\text{CA} \sim 75^\circ$) compared to $(\text{TONC-g-PCL})_{\text{ester}}$ ($\text{CA} \sim 43^\circ$) (Figure 8.12), which show clearly the more hydrophobic nature of the grafted substrate produced by click chemistry compared to that produced by esterification

The contact angle values obtained for $(\text{TONC-g-PCL})_{\text{click}}$ is in agreement with those found in the literature [40,41]. The highest contact angle value observed for

(TONC-g-PCL)_{click} is ascribed to the highest grafting efficiency, thanks to the intercalation of a spacer molecule, that moves away the reactive functions from the surface of TONC and, consequently, makes them more accessible for further grafting with high molecular weight grafts.

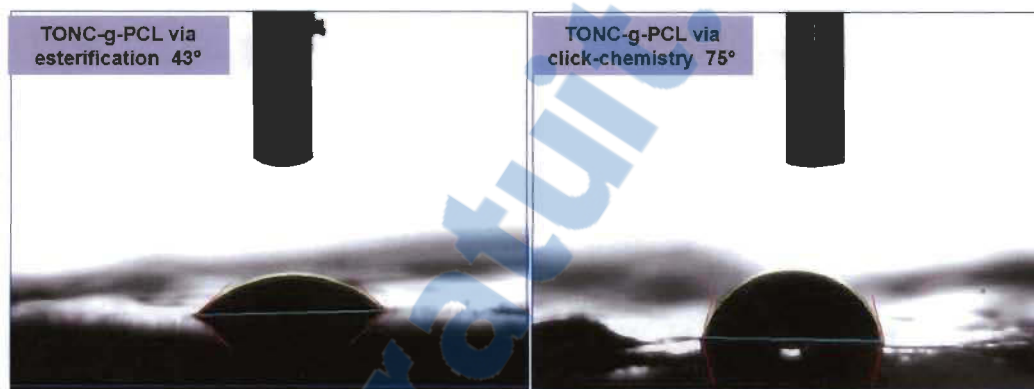


Figure 8-12 Profiles of advancing water contact angles on TONC-g-PCL via esterification and TONC-g-PCL via click-chemistry 25 seconds after drop deposition.

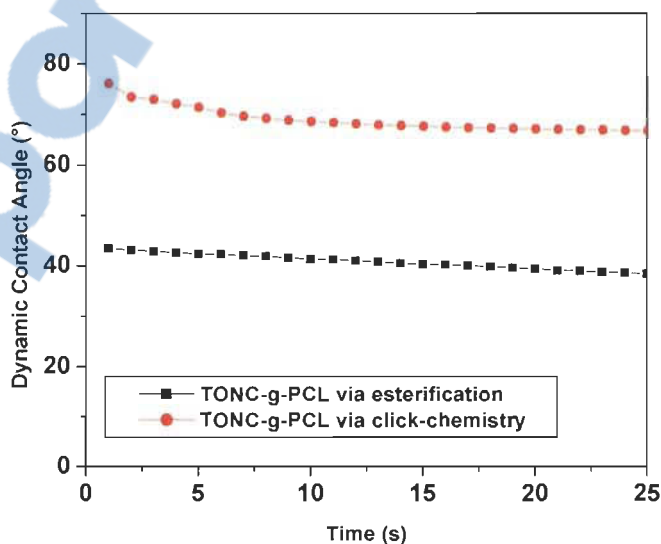


Figure 8-13 Time dependence of advancing contact angles on film samples

8.8 Conclusion

Successful surface grafting of polycaprolactone onto tempo-oxidized nanocellulose fibers has been achieved by two methods: esterification and click-chemistry. Compared to esterification treatment, click chemistry leads to enhanced grafting of nanocellulose, thanks to the intercalation of a spacer molecule, which moves away the reactive functions from the nanofiber's surface and makes them more accessible for further grafting with polycaprolactone. Consequently, the obtained PCL-grafted nanocellulose by click reaction, compared to that obtained by esterification, demonstrated significant improvements in term of surface polarity when dispersed in non-polar solvents. Work is in progress in order to investigate both treatments at different reaction conditions, and to study the mechanical properties of the obtained products. The hydrophobic properties of the grafted TOCN material could be suitable to be used as reinforcement for nonpolar polymer matrices for several applications.

8.9 Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the support of the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC). The authors thank Dr. Saïd Barazzouk for helpful discussions.

8.10 References

1. Dong, S.; Roman, M., Fluorescently Labeled Cellulose Nanocrystals for Bioimaging Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(45), 13810-13811.

2. Song, Y. B.; Zhou, J. P.; Li, Q.; Guo, Y.; Zhang, L. N. Preparation and Characterization of Novel Quaternized Cellulose Nanoparticles as Protein Carriers *Macromol. Biosci.* **2009**, *9*, 857-863.
3. Backdahl, H.; Helenius, G.; Bodin, A.; Nannmark, U.; Johansson, B. R.; Risberg, B.; Gatenholm, P. Mechanical properties of bacterial cellulose and interactions with smooth muscle cells. *Biomaterials* **2006**, *27*, 2141.
4. Helenius, G.; Backdahl, H.; Bodin, A.; Nannmark, U.; Gatenholm, P.; Risberg, B. In vivo biocompatibility of bacterial cellulose *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2006**, *76A*, 431.
5. Svensson, A.; Nicklasson, E.; Harrah, T.; Panilaitis, B.; Kaplan, D. L.; Brittberg, M.; Gatenholm, P. Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage. *Biomaterials* **2005**, *26*, 419-431.
6. Cai, Z.; Kim, J. Bacterial cellulose/poly(ethylene glycol) composite: characterization and first evaluation of biocompatibility *Cellulose* **2010**, *17*, 83-91.
7. Xing, Q.; Zhao, F.; Chen, S.; DeCoster, MA.; Lvov, YM. Porous biocompatible three dimensional scaffolds of cellulose microfiber/gelatin composites for cell culture. *Acta Biomaterialia*, **2010**; *6*:2132-2139.
8. Lu, P.; Hsieh, Y. L. Cellulose nanocrystal-filled poly(acrylic acid) nanocomposite fibrous membranes. *Nanotechnology* **2009**, *20*.
9. Paralikara, S. A.; Simonsen, J.; Lombardi, J. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *J Membrane Sci* **2008**, *320*, 248.
10. Dufresne, A.; Vignon, M. R. Processing and Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Thermoplastic Starch Biocomposites. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2693.
11. Favier, V.; Chanzy, H.; Cavaille, J. Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6365-6367.

12. Grunert, M.; Winter, W. T. Nanocomposites of Cellulose Acetate Butyrate Reinforced with Cellulose Nanocrystals *Journal of Polymers and the Environment* **2002**, *10*, 27-30.
13. Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 425.
14. Schandler, L. S.; Brinson, L. C.; Sawyer, W. G. Polymer Nanocomposites: A Small Part of the Story. *Jom-U* **2007**, *59*, 53.
15. Klemm, D.; Schumann, D.; Kramer, F.; Hessler, N.; Hornung, M.; Schmauder, H. P.; Marsch, S. Nanocelluloses as Innovative Polymers in Research and Application. *Adv Polym Sci* **2006**, *205*, 49-96.
16. Klemm, D.; Schumann, D.; Kramer, F.; Hessler, N.; Koth, D.; Sultanova, B. Nanocellulose Materials – Different Cellulose, Different Functionality. *Macromol Symp* **2009**, *280*, 60-71.
17. Battista, O. A.; McGraw Hill Book Company, Microcrystal Polymer Science. *Journal of Polymer Science* **1975**, *13*, 625-626.
18. Ranby, B. G. Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *11*, 158-164.
19. Nakagaito, A. N.; Yano, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2005**, *80*, 155-159.
20. Baiardo, M.; Frisoni, G.; Scandola, M.; Licciardello, A. Surface chemical modification of natural cellulose fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 38–45.
21. Dong, X. M.; Revol, J. F.; Gray, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*. **1998**, *5*, 19-32.

22. Nakagaito, A. N.; Yano, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2004**, *78*, 547-552.
23. Andresen, M.; Johansson, L. S.; Tanem, B. S.; Stenius, Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose* **2006**, *13*, 665-677.
24. Gousse, C.; Chanzy, H.; Excoffier, G.; Soubeyrand, L.; Fleury, E. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. *Polymer* **2002**, *43*, 2645-2651.
25. Yuan, H. H.; Nishiyama, Y.; Wada, M.; Kuga, S. Surface acylation of cellulose whiskers by drying aqueous emulsion', *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 696-700.
26. Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. *Langmuir* **2001**, *17*, 21-27.
27. Ahmed Said Azizi, S.; Lonnberg, H.; Fogelstrom, L.; Berglund, L.; Malmstrom, E.; Anders, H. Surface grafting of microfibrillated cellulose with poly(caprolactone)—Synthesis and characterization. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2991-2997.
28. Heux, L.; Chauve, G.; Bonini, C. Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents *Langmuir* **2000**, *16*, 8210-8212.
29. Zhou, Q.; Brumer, H.; Teeri, T. T. Self-Organization of cellulose nanocrystals adsorbed with xyloglucan oligosaccharide-poly(ethylene-glycol)-polystyrene triblock copolymer. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5430-5432.
30. Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2485-2491.

31. Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J. L.; Vignon, M.; Isogai, A. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1687-1691.
32. Habibi, Y.; Goffin, A.-L.; Schiltz, N.; Duquesne, E.; Dubois, P.; Dufresne, A. Bionanocomposites based on poly(epsilon-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. *J. Mater. Chem.* **2008**, *41*, 5002–5010.
33. Krouit, M.; Bras, J. Cellulose surface grafting with polycaprolactone by heterogeneous click-chemistry. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 4074–4081.
34. Julien, O.; Krouit, M.; Bras, P.; Thielemans, W.; Belgacem, M.N. Surface modification of cellulose by PCL grafts. *Acta Mater.* **2010**, *58*, 792–801.
35. Benkaddour, A.; Jradi, K.; Daneault, C.; Sylvain, R. Grafting of Polycaprolactone on Oxidized Nanocelluloses by Click Chemistry. *Nanomaterials* **2013**, *3*(1), 141-157
36. Varma, A. J.; Chavan, V. B. Thermal properties of oxidized cellulose *Cellulose* **1995**, *2*, 41-49.
37. Lerdkanchanaporn, S.; Dollimore, D.; Alexander, K. S. A simultaneous TG-DTA study of the degradation in nitrogen of cellulose to carbon, alone and in the presence of other pharmaceutical excipients *Thermochim. Acta* **1998**, *324*, 25-32.
38. Fukuzumi H, Saito T, Okita Y, Isogai A. Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. *Polym Degrad Stab* **2010**, *95*, 1502–1508.
39. Mishra, S.P.; Thirree, J.; Manent, A.S.; Chabot, B.; Daneault, C. Ultrasound-catalyzed TEMPO-mediated oxydation of native cellulose for the production of nanocellulose: Effect of process variables. *BioResources* **2011**, *6*, 121–143.
40. Biresaw, G.; Carriere, C. J. J. Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polyester blends *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 920–930.

41. Habibi, Y.; Dufresne, A. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1974–1980.
42. Saito, T.; Isogai, A. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO mediated system. *Carbohydr. Polym.* **2005**, *61*, 183–190.
43. Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. Kinetics and mechanism of controlled free-radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate in the presence of an acyclic phosphonylated nitroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929–5939.
44. Stenzel, M.H.; Davis, T.P.; Fane, A.G. Honeycomb structured porous films prepared from carbohydrate based polymers synthesised via the RAFT process. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2090–2097.

SYNTHÈSE ET CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons en premier lieu, optimisé le procédé novateur de fabrication de nanocellulose avec le système TEMPO/NaOCl/NaBr assistée d'ultrasons. Par la suite, trois procédés de modification chimique des nanocelluloses par des agents hydrophobes ont été étudiés afin d'améliorer la compatibilité des nanocelluloses avec des milieux apolaire. Les trois procédés développés pour diminuer la polarité des nanocelluloses sont l'estérification, l'amidation et l'adaptation de «click chemistry» aux nanocelluloses fortement fonctionnalisées par des groupements carboxyliques. Les procédés de fabrication et de modification respectent à priori un certain nombre de principe de la chimie verte, comme le caractère renouvelable du catalyseur 4-acétamido TEMPO.

La première partie de ce travail a consisté à optimiser la production de nanocelluloses en milieu alcalin avec le système TEMPO/NaOCl/NaBr dans le sonoréateur pilote de 45 litres développé l'équipe du Pr Daneault. Le développement de cette technologie constitue une voie unique pour la production industrielle de nanocelluloses en milieu alcalin. Pour effectuer les essais concernant l'influence des paramètres réactionnels d'oxydation, nous avons fixé les paramètres ultrasoniques (puissance, fréquence) en accord avec les travaux de Paquin [3] et Loranger [4] à 170 kHz et 125 watts. Les résultats des essais ont montré que la concentration minimum de NaOCl est de 3.75 mmol/kg pour une meilleure efficacité des ultrasons et une teneur en carboxylates suffisante pour une séparation des microfibrilles. Les résultats ont mis en évidence que la concentration de NaBr joue un rôle crucial pour la production de carboxylates, selon les propriétés et le rendement recherché le dosage de NaBr peut être ajusté. Pour un rendement de 93%, le seuil de charge du NaBr est de 25.3 g/400 g pâte oxydée. Après

avoir optimisé les concentrations de NaOCl et de NaBr, nous avons évalué la concentration de notre catalyseur TEMPO, les résultats obtenus nous montrent qu'une concentration de 3g/400g de pâte oxydée est suffisante pour atteindre un taux de carboxylates de 689 mmol/kg, ce résultat correspond au 1/3 des résultats obtenus par Mishra [1] et Rattaz [2] dans un bain ultrasonique à une fréquence de 170 kHz et une puissance de 1000 W. La conception tubulaire du sonoréacteur pilote permet donc de réduire de 87.5% l'énergie nécessaire comparativement à un bain ultrasonique. Nous avons également observé que la présence des ultrasons n'influence pas le degré de polymérisation de la pâte oxydée. Nous avons également démontré que suite à sa récupération et son entreposage, le TEMPO recyclé conserve sa réactivité.

L'objectif majeur et la partie innovante de cette thèse est une modification des nanocelluloses pour une éventuelle application de celles-ci dans le domaine des composites. Pour atteindre notre objectif de modifications des nanocelluloses, nous nous sommes focalisés sur les trois types de réactions, l'amidation, l'estérification et la «Click Chemistry». L'apparition du concept de «Click Chemistry» compatible avec une grande variété de systèmes réactionnels et simple de mise en œuvre suscite actuellement un grand engouement en raison de son efficacité et de sa versatilité dans la synthèse de macromolécules cycliques intramoléculaires. Nous nous sommes proposé d'explorer cette réaction de cycloaddition à travers nos travaux.

Le premier challenge de cette thèse a consisté à optimiser les conditions expérimentales de l'amidation et de l'estérification des nanocelluloses fortement fonctionnalisées en groupements carboxyles afin d'obtenir un produit hydrophobe. Deux agents hydrophobes ont été utilisés pour modifier la surface de nanocelluloses oxydées. D'une part, par une réaction d'amidation avec le stéarylamine (SA) en présence du système d'activation EDAC / NHS, et d'autre part, par une réaction d'estérification avec l'alkyl ketene dimer (AKD) en présence d'un agent promoteur MEI. Ces nanocelluloses ont été caractérisées avant et après modification chimique. Des techniques d'analyse de surface

(XPS, Angle de contact), d'infrarouge combinées avec de la microscopie électronique à balayage, RMN et la ATG ont été utilisées. Elles ont permis de mettre en évidence le greffage sur les nanocelluloses. Les résultats démontrent que les deux types de greffage sont possibles et que la nanocellulose modifiée par l'AKD donnait un angle de contact plus élevé ($115^{\circ} \pm 2^{\circ}$) que celui obtenu avec la nanocellulose modifiée avec le SA ($102^{\circ} \pm 2^{\circ}$). En revanche, il a été montré que ce dernier est plus résistant à l'eau (absorption lente) due à la quantité de SA greffée (85%), par rapport à celle de l'AKD (30%).

Dans la dernière partie de la thèse, nous avons modifié les nanocelluloses avec le polycaprolactone-diol (PCL). Cette modification a été faite par deux méthodes différentes : l'estérification et la click-chemistry.

Dans un premier temps, nous avons modifié les nanocelluloses avec le PCL par la méthode de click-chemistry. Les résultats démontrent que ce type de greffage est possible. Un faible gain de 14% en termes de poids a été obtenu. Parallèlement à cette modification, nous avons effectué un autre greffage du PCL mais avec la méthode d'estérification directe entre les fonctions carboxylates de nanocelluloses oxydées et les fonctions hydroxydes du PCL après tosylation. Avec cette deuxième méthode, Les fibres sont obtenues après purification avec des gains de poids de 3 à 5 %. Dans les deux méthodes, le faible greffage s'avère insuffisante à rendre la fibre hydrophobe. En conséquence, aucun composite n'a pu être obtenu ainsi, ce qui semble dû à une quantité de matrice greffée trop faible. Cela s'explique notamment par l'encombrement stérique de la matrice, ainsi qu'au caractère hétérogène de la réaction (cas de la click-chemistry). En conséquence, nous avons développé la méthode click pour la rendre plus efficace. Dans un premier temps, afin de limiter l'effet de l'encombrement stérique de la PCL, un bras espaceur a été greffé, puis dans un second temps la click-chemistry a été utilisée pour greffer la matrice sur cet espaceur. Un gain de poids de 20 % a été obtenu. Ce

résultat peut être attribué à l'efficacité de cette réaction mais aussi à la présence du bras espaceur qui réduit sensiblement l'encombrement stérique.

En termes de perspectives, il serait intéressant d'incorporer les nanocelluloses rendue hydrophobes dans des matrices non polaires et de déterminer les propriétés du matériau composite.

Rapport-Gratuit.com

BIBLIOGRAPHIE

1. Brown, R.M., Jr. (1996), «The biosynthesis of cellulose», *J. Macromol. Sci., Pure and Applied Chemistry*, A33: 1345-1373.
2. Chu, S.S.C., Jeffrey, G.A., (1968), «Structural crystallography and Crystal Chemistry », *Acta Crystallographica, Section B*: 180 : 345-50.
3. Mazeau, K., Vietor, R. J., Lakin, M., Perez, S., (2000), «A priori crystal structure prediction of native celluloses». *Biopolymers*, 54, 342-354.
4. Kroon-Batenburg, L. M. J., et al. (1996). "Stability of Cellulose Structures Studied by MD Simulations. Could Mercerized Cellulose II Be Parallel?" *Macromolecules* 29(17) : 5695-5699.
5. Lichtenegger, H. C., Muller, M., (2003). «Microfibril angles inside and outside crossfields of Norway spruce tracheids», *Holzforschung* 57(1): 13-20.
6. <http://www.mmk.su.se/~magnuss/conclusions.html> «the structure of wood».
7. Rowland, S.P., Robert, E.J., (1972), «The Nature of Accessible surfaces in microstructure of cotton cellulose», *J. Polym. Sci. Part A*, 10: 2447-2461.
8. Mc Cormick, C. L., Lichatowich, D. K., (1979), «Homogeneous Solution Reactions of Cellulose, Chitin, and other Polysaccharides to Produce Controlled-Activity Pesticide Systems», *J. Polym. Sci.*, 17(8): 479-484.
9. Takaragi, A., Minoda, M., Miyamoto, T., Liu, H.Q., Zhang, L.N., (1999), «Reaction characteristics of cellulose in the LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone solvent system », *Cellulose*, 6 : 93-102.
10. Heinze, T., Dicke, R., Koschella, A., Henning Kull, A., Klohr, E.A., Koch, W., (2000), «Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent», *Macromol. Chem. Phys.*, 201: 627-631.

11. Valette, P., De Choudens, C., (1987). «Le bois, la pâte, le papier», Chapitre II : La fabrication des pâtes, éd. Centre Technique de l'industrie des Papiers, Cartons et Celluloses, pp. 29-64.
12. L'office québécois de la langue française. (2008), «Nanotechnologie», Le grand dictionnaire terminologique». Adresse http://www.granddictionnaire.ca/btml/fra/r_motclef/index800_1.asp.
13. McCrank, J., (2009), «Les applications de la nanotechnologie dans le secteur forestier». Ressources Naturelles Canada. Adresse URL : http://dsp-psd.tpsgc.gc.ca/collection_2009/nrcan/Fo4-27-2009F.pdf.
14. Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A., Sain M., (2008), «Cellulosic nanocomposites, A review», Bioresources. 3 (3): 929-980.
15. Szwarc, M., (1956), «Living polymers », Nature 178 : 1168-1169.
16. Agarwal, M., Lvov, Y., Varahramyan, K., (2006), «Conductive wood microfibrils for smart paper through layer-by-layer nanocoating», Nanotechnol. 17 (21): 5319-5325.
17. Smook G. (2002). «Handbook for pulp and paper technologists», 3rd edition, Angus Wilde Publications Inc.
18. Nakagaiton , A.N. , Yano, H. (2004). «The effect of morphological changes from pulp pulp fibers towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composite». Appl. Phys. A. Vol. 78 (4), p.547-552.
19. Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M., (2005). «Cellulose microfibrils : A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing». Holzforschung. 59 (1), 102-107.
20. Ronji, L., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., Yao, J., (2009). «Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production». Carbohydr. Polymers. 76 (1), 94-99.

21. Zuluaga, R., Putaux, J.L., Cruz, J., Vélez, J., Mondragon, I., Ganàn, P., (2009). «Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features». *Carbohydr. Polymers*. Vol. 76 (1), 51-59.
22. Zhang, J., Elder, T.J., Pu, Y., Ragauskas, A.J., (2007). «Facile synthesis of spherical nanoparticles». *Carbohydr. Polymers*. 69, p. 607-611.
23. Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J., Vignon, M., Isogai, A., (2006). «Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose». *Biomacromol.* 7 (6), 1687-1691.
24. Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund L.A., Lindström, T., (2007). «An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanocelluloses». *Eur. Polymer. J.* 43, (6), 3434-3441.
25. Krassig, H. A., (1993), «Cellulose-Structure, Accessibility and Reactivity», Gordon and Breach Science Publisher, Yverdon.
26. Krassig, H. A., (1985), «Cellulose and Its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications», ed. J. F. Kennedy, G. O. Phillips, D. J. Wedlock and P. A. Williams, Ellis Horwood Limited, Chichester, pp. 3-25.
27. Isogai, A., (2000), «Wood and cellulosic chemistry», 2nd Ed, revised and expanded, Ed. DNS Hon N. Shiraishi, chap 14, pp. 599-625.
28. Nikitin, N.I., (1966), «The chemistry of Cellulose and Wood», Academy of Sciences of The URSS, Chap. VIII, pp. 155-179.
29. Klemm, D., Heublein, B. Fink, H. P., Bohn, A., (2005), «Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material », *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44: 3358-3393.
30. Granja, P.L., Pouységu, L., Petraud, M., De Jéso, B., Baquey, C., Barbosa, M.A., (2001), «Cellulose phosphates as biomaterials. I. Synthesis and characterization of highly phosphorylated cellulose gels» *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 3341-3353.

31. Edgar K. J., Buchanan C. M., Debenham J. S., Rundquist P. A., Seiler B. D., Shelton C. and Tindall D., (2001), "Advances in cellulose ester performance and application", *Prog. Polym. Sci.*, 26, 1605-1688.
32. Sealey J. E., Frazier C. E., Samaranayake G. and Glasser W. G., (2000), «Novel cellulose derivatives. V. Synthesis and thermal properties of esters with trifluoroethoxy acetic acid», *J. Polym. Sci. B, Polym. Physics.*, 38, 486-494.
33. Sealey J. E., Samaranayake G., Todd J. G. and Glasser W. G., (1996), «Novel Cellulose Derivatives. IV. Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose», *J. Polym. Sci. B, Polym. Physics.*, 34, 1613-1620.
34. Matsumura H., Sugiyama J., Glasser W. G., (2000), «Cellulosic nanocomposites. I. Thermally déformable cellulose hexanoates from heterogeneous reaction», *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 2242-2253.
35. Jandura, P., Kokta B. V., Riedl B., (2000), «Fibrous long-chain organic acid cellulose esters and their characterization by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, solid-state CP/MAS ¹³C-NMR, and X-Ray diffraction», *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 1354-1365.
36. Satgé, C., Verneuil, B., Branland, P., Granet, R., Krausz, P., Rozier, J., Petit C., (2002), «Rapid homogeneous esterification of cellulose induced by microwave irradiation», *Carbohydr. Polym.*, 49, 373-376.
37. Satgé, C., Granet, R., Verneuil, B., Branland, P., Krausz, P., (2004), «Synthesis and properties of biodegradable plastic films obtained by microwave-assisted cellulose acylation in homogeneous phase», *C.R. Chimie*, 7, 135-142.
38. Pasquini, D., Belgacem, M. N., Gandini, A., da Silva Curvelo A. A., (2006), «Surface esterification of cellulose fibers : characterization by DRIFT and contact angle measurements», *J. Colloid. Interface Sci.*, 295, 79-83.
39. Pasquini, D., de Morais Teixeira, E., da Silva Curvelo A. A., Belgacem, M. N., Dufrense, A., (2007), «Surface esterification of cellulose fibres : processing and-

- characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites», *Compos. Sci.Technol.*, 68, 193-201.
40. Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F., Ifulku, S., Yano, H., (2006). «Property enhancement of optically transparent bionanofiber composites by acetylation». *Appl. Phys. Lett.* 89, 233123-1-233123-3.
 41. Berlioz, S., Molina-Boisseau., Nishiyama, Y., Heux, L., (2009). «Gas-phase surface esterification of cellulose microfibrils and whiskers». *Biomacromolecules* 10, 2144-2151.
 42. Lee, K. Y., Quero, F., Blaker, J.J., Hill, C.A.S., Eichhorn, S.J., Bismarck, A. (2011). «Surface only modification of bacterial cellulose nanocelluloses with organic acids». *Cellulose* 18, 595-605.
 43. Tingut, P., Zimmermann, T., Lopez-Suevos, F., (2010). «Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic-acid) and acetylated microfibrillated cellulose». *Biomacromolecules* 11, 454-464.
 44. Braun, B., Dorgan, J. R., (2009). «Single-step method for the isolation and surface functionalization of cellulosic nanowhiskers». *Biomacromolecules* 10, 334-341.
 45. Cetin, N. S., Tingaut, P., Ozmen, N., Henry, N., Harper, D., Dadmun, M., Sebe, G., (2009).« Acetylation of cellulose nanowhiskers with vinyl acetate under moderate conditions». *Macromol. Biosci.* 9, 997-1003.
 46. Lin, N., Huang, P.R., Feng, J., Yu, J., (2011). «Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid)». *Carbohydr. Polym.* 83, 1834-1842.
 47. Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A.P., Hussein, M.Z.B., Oksman, K., (2010). «Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics». *Cellulose* 17, 299-307.
 48. Wang, N., Ding, E., Cheng, R., (2007). «Surface modification of cellulose nanocrystals». *Front. Chem. Eng. China* 1, 228-232.

49. Rodionova, G., Lenes, M., Eriksen, Ø., Gregersen, Ø., (2011). « Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: Improvement of barrier properties for packaging applications». *Cellulose* 18, 127-134.
50. Menezes, A.J., Siqueira, G., Curvelo, A.A.S., Dufresne, A., (2009).« Extrusion and characterization of functionalized cellulose whisker reinforced polyethylene nanocomposites». *Polymer* 50, 4552-4563.
51. Yuan, H., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S., (2006). «Surface acetylation of cellulose whiskers by dring aqueous emulsion». *Biomacromolecules* 7, 696-700.
52. Sassi, J.F., Chanzy, H., (1995). «Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose». *Cellulose* 2, 111-127.
53. Hassani, M., Cranston, E.D., Westman, G., Gray, D.G., (2008). «Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals». *Soft Matter* 4, 2238-2244.
54. Grunert, M., Winter, W.T., (2002).« Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals». *J. Polym. Envir.* 10, 27-30.
55. Johansson, L.S., Tammelin, T., Campbell, J.M., Setala, H., Osterberg, M., (2011). «Experimental evidence on medium driven cellulose surface adaptation demonstrated using nanofibrillated cellulose». *Soft Matter* 7, 10917-10924.
56. Andersen, M., Johansson, L.S., Tanem, B.S., Stenius, P., (2006). «Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose». *Cellulose* 13, 665-677.
57. Andersen, M., Stenius, P., (2007). «Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose». *J.Disper. Science Technol.* 28, 837-844.
58. Andersen, M., Stenstad, P., MØretrØ, T., Langsrud, S., Syverud, K., Johansson, L.S., Stenius, P., (2007). «Nonleaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose». *Biomacromolecules* 8, 2149-2155.
59. Pei, A., Zhou, Q., Berglund, L., (2010). «Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(L-acide) (PLLA) – Crystallization and mechanical property effect». *Compo. Sci. Technol.* 70, 815-821.

60. Lu, J., Askeland, P., Drzal, L.T., (2008). «Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications». *Polymer* 49, 1285-1296.
61. Raquez, J.M., Murena, Y., Goffin, A.L., Habibi, Y., Ruelle, B., Debuyl, F., Dubois, P., (2012). «Surface modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide : A sustainably-integrated approach». *Compos. Sci. Technol.* 72, 544-549
62. Goussé, C., Chanzy, H., Cerrada, M.L., Fleury, E., (2004). «Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties». *Polymer* 45, 1569-1575.
63. Goussé, C., Chanzy, H., Excoffier, G., Soubeyrand, L., Fleury, E., (2002). «Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents». *Polymer* 43, 2645-2651.
64. Ward, K. Jr, (1973), «Chemical Modification of Papermaking Fibers», Marcel Dekker Inc., New York.
65. Krassig, H. A., Stannett, V., (1965), « Graft co-polymerization to cellulose and its derivatives», *Adv. Polym. Sci.*, 111-156.
66. Hebeish, A., Guthrie, J. T. (1981), «The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers», Springer-Verlag, Berlin.
67. Samal, R. K. Sahoo, P. K. Samantaray H. S., Bhattacharjee, S. P. J., (1986), «Graft copolymerization of cellulose, cellulose derivative and lingocellulose». *Sci. R. M. C.*, 26: 81–141.
68. Odian, G., (2004), «Principles of Polymerization», John Wiley and Sons, Hoboken, fourth edn.
69. Bhattacharya, A., Misra, B. N., (2004). «Grafting: a versatile means to modify polymers techniques, factors and applications ». *Prog. Polym. Sci.*, 29: 767–814.
70. Borner, H. G., Matyjaszewski, K., (2002). « Graft copolymers by atom transfer polymerization», *Macromol. Symp.*, 177: 1–15.

71. Chauhan, G. S., Mahajan S., Guleria, L. K., (2000). «Polymers from renewable resources: sorption of Cu^{2+} ions by cellulose graft copolymers», *Desalination*, 130 : 85–88.
72. Hebeish, A., El-Hilw, Z. H. J., (1998). «Preparation of DEAE cotton-g-poly(methacrylic acid) for use as ion exchanger», *Appl. Polym. Sci.*, 67 : 739–745.
73. Nguyen, V., Yoshida Jou, W. J.-D., Cohen, Y. J., (2002). «Kinetics of free-radical graft polymerization of 1-vinyl-2-pyrrolidone onto silica», *Polym. Sci.: Part A : Polym. Chem.*, 40: 26-42.
74. Araki, J., Wada, M., Kuga, S., (2011). «Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting». *Langmuir* 17, 21-27.
75. Kloser, E., Gray, D.G., (2010).«Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly(ethylene oxide) in aqueous media». *Langmuir* 26, 13450-13456.
76. Harrisson, S., Drisko. G.L., Malmstrom, E., Hult, A., Wooley, K.L., (2011). «Hybrid rigid/ soft and biologic/synthetic materials: Polymers grafted onto cellulose microcrystals». *Biomacromolecules* 12, 1214-1223.
77. Azzam, F., Heux, L., Putaux, J.L., Jean, B., (2010). «Preparation by grafting onto, characterization, and properties of thermally responsive polymer-decorated cellulose nanocrystals». *Biomacromolecules* 11, 3652-3659.
78. Habibi, Y., Dufresne, A., (2008). «Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals». *Biomacromolecules* 9, 1974-1980.
79. Zope, J.O., Peresin, M.S., Habibi, Y., Venditti, R.A., Rojas, O.J., (2009). «Reinforcing poly(ϵ -caprolactone) nanofibers with cellulose nanocrystals». *ACS Appl. Mat. Interfaces* 1, 1996-2004.
80. Littunen, K., Hippi, U., Johansson, L.S., Osterberg, M., Tammelin, T., Laine, J., Seppala, J., (2011). «Free radical graft polymerization of nanofibrillated cellulose with acrylic monomers». *Carbohydr. Polym.* 84, 1039-1047.

81. Stenstad, P., Andersen, M., Tanem, B.S., Stenius, P., (2008). «Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose». *Cellulose* 15, 35-45.
82. Lonnberg, H., fogelstrom, L., Azizi Samir, M.A.S., Berglund, L., Malmstrom, E. Hult, A., (2008). «Surface grafting of microfibrillated cellulose with poly(ϵ -caprolactone) – Synthesis and characterization». *Eur. Polym. J.* 44, 2991-2997.
83. Yi, J., Xu, Q., Zhang, X., Zhang, H., (2008). «Chiral-nematic self-ordering of rodlike cellulose nanocrystals grafted with poly(styrene) in both thermotropic and lyotropic states». *Polymer* 49, 4406-4412.
84. Xu, Q., Yi, J., Zhang, X., Zhang, H., (2008). « A novel amphotropic polymer based on cellulose nanocrystals grafted with azo polymers». *Eur. Polym. J.* 44, 2830-2837.
85. Yi, J., Xu, Q., Zhang, X., Zhang, H., (2009). «Temperature-induced chiral nematic changes of suspensionsof poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)-grafted cellulose nanocrystals». *Cellulose* 16, 989-997.
86. Morandi, G., Heath, L., Thielmans, W., (2009). «Cellulose nanocrystals grafted with polystyrene chains through surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP)». *Langmuir* 25, 8280-8286.
87. Majoinen, J., Walther, A., McKee, J.R., Kontturi, E., Aseyev, V., Malho, J.M., Ruokolainen, J., Ikkala, O., (2011). «Polyelectrolyte brushes grafted from cellulose nanocrystals using Cu-mediated surface-initiated controlled radical polymerization». *Biomacromolecules* 12, 2997-3006.
88. Lin, N., Chen, G., Huang, J., Dufresne, A., Chang, P.R., (2009). «Effects of polymer-grafted natural nanocrystals on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid): a case of cellulose whiskers-grafted-polycaprolactone». *J. Appl. Polym. Sci.* 113, 3417-3425.
89. Cao, X., Habibi, Y., Lucia, L.A., (2009). «One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites». *J. Mater. Chem.* 19, 7137-7145.

90. Habibi, Y., Goffin, A.L., Schiltz, N., Duquesne, E., Dubois, P., Dufresne, A., (2008). «Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring opening polymerization». *J. Mat. Chem.*18, 5002-5010.
91. Zoppe, J.O., Habibi, Y., Rojas, O.J., Venditti, R.A., Johansson, L.S., Efimenko, K., Osterberg, M., Laine, J., (2010). «Poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted from cellulose nanocrystals via surface-initiated single-electron transfer living radical polymerization». *Biomacromolecules* 11, 2683-2691.
92. Goffin, A.-L., Raquez, J.-M., Duquesne, E., Siqueira, G., Habibi, Y., Dufresne, A., Dubois, P.H., (20011a). «Poly(ϵ -caprolactone) based nanocomposites reinforced by surface-grafted cellulose nanowhiskers via extrusion processing: Morphology, Rheology, and thermo-mechanical properties». *Polymer.* 52, 1532-1538.
93. Goffin, A.-L., Raquez, J.-M., Duquesne, E., Siqueira, G., Habibi, Y., Dufresne, A., Dubois, P.H., (20011b). «From interfacial ring-opening polymerization to melt processing of cellulose nanowhiskers-filled polylactide-based nanocomposites». *Biomacromolecules* 12, 2456-2465.
94. Chevalier, C (2005). «Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes : applicabilité et développements nouveaux». http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2003/CHEVALIER_CELINE_2003.pdf
95. Kunze, J., Fink, H. P., (2005). «Structural Changes and Activation of Cellulos by Caustic Soda Solution with Urea», *Macromol. Symp.*, 223: 175–187.
96. Shukla, S. R., Rao, G. V. G., Athalye, A. R. J., (1992), « Synthesis of cellulosic graft copolymers and their analysis by ultra-violet and infra-red Spectroscopy», *Appl. Polym. Sci.*, 45: 1341–1354.
97. Takacs, E. Wojnarovits, L. Borsa, J. Papp, J. Hargittai, P., Korecz, L., (2005). «Modification of cotton-cellulose by preirradiation grafting Nucl». *Instrum. Meth. B.*, 236, 259–265.

98. Pulat, M., Isakoca, C. J., (2006). «Chemical induced graft copolymerization of vinyl monomers onto cotton fibers». *Appl. Polym. Sci.*, 100: 2343-2347.
99. Nguyen, V., Yoshida Jou, W. J.-D. Cohen, Y. J., (2002). «Kinetics of free-radical graft polymerization of 1-vinyl-2-pyrrolidone onto silica», *Polym. Sci.: Part A : Polym. Chem.*, 40: 26-42.
100. Toledano-Thompson, T., Loria-Bastarrachea, M. I., Aguilar-Vega, M. J., (2005). «Characterization of henequen cellulose microfibers treated with an epoxide and grafted with poly(acrylic acid)», *Carbohydr.Polym.*, 62 : 67-73.
101. Chauhan, G. S., Dhiman, S., Sharma, R. K., Guleria, L. K. J., (2001). «Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications», *Polym. Mater.*, 18 : 267-278.
102. Ogiwara, Y., Kubota, H., (1969), «Comparison of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ initiation systems in graft copolymerization of cellulosic materials», *J. Appl. Polym. Sci.*, 13: 1613-1620.
103. Ogiwara, Y., Kubota, H. J., (1968). «Combination of cellulosic materials and metallic ions», *J. Appl. Polym. Sci.*, 7 : 2087–2095.
104. Mino, G., Kaizerman, S. J., (1958). «A new method for the preparation of graft copolymers. Polymerization initiated by ceric ion redox systems», *Polym. Sci.*, 31 : 242–243.
105. Richards, G. N., (1961). «Diazonium derivatives of cellulose as initiators of graft polymerization», *J. Appl. Polym. Sci.*, 5 :553-557.
106. Avny, Y., Yomtov, B., Zilkha, A., (1965). «Anionic graft polymerization of acrylonitrile and methacrylonitrile on cellulose acetate», *J. Appl. Polym. Sci.*, 9: 3737-3743.
107. Ikeda, I., Kurushima, Y., Takashima, H., Suzuki, K., (1988). «Cationic Graft Polymerization of 2-Oxazolines on Cellulose Derivatives», *Polym. J. (Tokyo, Japan)*, 20: 243–250.

108. Rausing, G., Sunner, S., (1962). «Grafting of bio-monomers .1. Cationic graft-copolymerization of cardanol using borontrifluoridediethyletherate onto cellulose». *Polymer Bulletin* 22(1): 89-94.
109. Cheradame, H., Tadjang, A. U., Gandini, A., (1988). «The cationic grafting of cellulose with 2-méthyl-2-oxazoline. II: Influence of the extent of esterification of cellulose», *Makromolekul. Chem-Rapid*, 9: 255–256.
110. John, G., Pillai, C. K. S., (1989). «Grafting of bio-monomers», *Polym. Bul.* (Berlin, Germany), 22: 89-94.
111. Feit, B. A., Bar-Nun, Lahav, A. M., Zilkha, A., (1964). «Anionic graft polymerization of vinyl monomers on cellulose and polyvinyl alcohol», *J. Appl. Polym. Sci.*, 8: 1869-1888.
112. Schwenker, R. F., Pacsu, E., (1963). «Grafting vinyl monomers onto cellulose using tetravalent cerium», *Tappi*, 665-679.
113. Gupta, K. C., Sahoo, S., (2001). «Graft copolymerization of 4-vinylpyridine onto cellulose using Co (III) acetylacetonate complex in aqueous medium», *Cellulose*, 8 : 233-242.
114. Hafren, J., Cordova, A., (2005). «Direct organocatalytic polymerization from cellulose fibers», *Macromo. Rapid Comm.*, 26: 82-86.
115. Lönnberg, H., et al. (2006). "Grafting of Cellulose Fibers with Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(l-lactic acid) via Ring-Opening Polymerization." *Biomacromolecules* 7(7): 2178-2185.
116. Daly, W. H., Evenson, T. S., Iacono, S. T., Jones, R. W., (2001). «Recent developments in cellulose grafting chemistry utilizing Barton ester intermediates and nitroxide mediation», *Macromol. Symp.* 174: 155-163.
117. Carlmark, A., Malmstrom, E. E., (2003). «ATRP Grafting from Cellulose Fibers to Create Block-Copolymer Grafts», *Biomacromolecules*, 4 : 1740-1745.
118. Matyjaszewski, K., (2002). «Handbook of radical polymerization», Wiley inter-science, Matyjaszewski, Davis Ed., pp. 361

119. Solomon, D. H., Rizzardo, E., Cacioli, P., (1986). «Polymerization process and polymers produced thereby», US patent 4 581 429.
120. Solomon, D. H., (2005). «Genesis of the CSIRO Polymer Group and the Discovery and Significance of Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerization», *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 43: 5748-5764.
121. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., (1995). «Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II)/MethylaluminumBis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization», *Macromolecules*, 28: 1721-1723.
122. Wang, J.S., Matyjaszewski, K., (1995). «Controlled/"Living"Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu (I)/Cu (II) Redox Process», *Macromolecules*, 28 : 7901–7910.
123. Rizzardo, E., Chiefari, J., Chong, B. Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J. T., Le, P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Thang, S. H., (1999). «Tailored polymers by free radical processes », *Macromol. Symp.*, 143: 291–307.
124. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., (2005). «Living Radical Polymerization by the RAFT Process», *Aust. J. Chem.*, 58: 379-410.
125. Perrier, S., Takolpuckdee, P., (2005). «Macromolecular design via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization». *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 43: 5347-5393.
126. Matyjaszewski, K.; Xia, J., (2001). «Atom transfer radical polymerization», *Chem. Rev.* 101 (9): 2921-2990.
127. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M., (2001). «Metal-catalyzed living radical polymerization». *Chem. Rev.* 2001, 101, (12), 3689-3745.

128. Haddleton, D. M., Waterson, C., (1999). «Phenolic Ester based Initiators for Transition Metal Mediated Living Polymerisation ». *Macromolecules*, 32: 8732-8739.
129. Carlmark, A., Malmstrom, E., (2002). «Atom transfer radical polymerization from cellulose fibers at ambient temperature». *J. Am. Chem. Soc.*, 124: 900-901.
130. Nystrom, D., Lindqvist, J., Ostmark, E., Hult, A., Malmstrom, E., (2006). «Superhydrophobic bio-fibre surfaces via tailored grafting architecture», *Chem. Commun.*, 3594–3596.
131. Coskun, M., Temuz, M. M., (2005). «Grafting studies onto cellulose by atom-transfer radical polymerization», *Polym. Int.*, 54: 342-347.
132. Ikeda, I., Higuchi, T., Maeda, Y., (2002). «Synthesis of cellulosic graft copolymers by atom transfer radical polymerization», *Sen-I Gakkaishi* 58: 308-313.
133. Shen, D. W., Yong, H., (2004). «The synthesis of CDA-g-PMMA copolymers through atom transfer radical polymerization». *Polymer*, 45 : 7091-7097.
134. Shen, D. W., Yu, H., Huang, Y., (2006). «Synthesis of graft copolymer of ethyl cellulose through living polymerization and its self- assembly». *Cellulose*, 13 : 235-244.
135. Shen, D. W., Yu, H., Huang, Y., (2005). «Densely grafting copolymers of ethyl cellulose through atom transfer radical polymerization», *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 43: 4099-4108.
136. Yang, R., Wang, Y., Zhou, D., (2007). «Novel hydroxyethylcellulose-graft-poly acrylamide copolymer for separation of double-stranded DNA fragments by CE», *Electrophoresis*, 28 : 3223–3231.
137. Ostmark, E., Harrisson, S., Wooley, K., Malmstrom, E., (2007). «Comb Polymers Prepared by ATRP from Hydroxypropyl Cellulose», *Biomacromolecules* 8: 1138-1148.
138. Moad, G., Rizzardo, E., Solomon, D. H., (1982). «Selectivity of the reaction of free radicals with styrene», *Macromolecules* 15 (3): 909-914.

139. Benoit D, Grimaldi S, Robin S, Finet J. P, Tordo P, Gnanou Y., (2000). «Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic α -Phosphonylated Nitroxide», *J. Am. Chem. Soc.*; 122 (25): 5929-5939.
140. Stenzel, M. H., Davis, T. P., Fane, A. G., (2003). «Honeycomb Structured Porous Films Prepared From Carbohydrate Based Polymers Synthesised Via The RAFT Process», *J. Mater. Chem.*, 13: 2090-2097.
141. Hernandez-Guerrero, M., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C., Stenzel, M. H., (2005). «Polystyrene Comb Polymers Built On Cellulose or Poly(styrene-co-2-hydroxyethyl-methacrylate) Backbones As Substrates for the Preparation of Structured Honeycomb Films», *Eur. Polym. J.*, 41: 2264–2277.
142. Perrier, S., Takolpuckdee, P., Westwood, J., Lewis, D. M., (2004). «Versatile chain transfer agents for reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization to synthesize functional polymeric architectures», *Macromolecules*, 37: 2709-2717.
143. Roy, D., Guthrie, J. T., Perrier, S., (2005). «Novel synthesis of cellulosic graft copolymers by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process», *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 46: 324–325.
144. Roy, D., Knapp, J. S., Guthrie, J. T., Perrier, S., (2008). «Antibacterial cellulose fiber via RAFT surface graft polymerization», *Biomacromolecules* 9 (1) : 91–99.
145. Lin, N., Huang, J. and Dufresne, A. (2012). «Preparations, properties and applications of polysaccharides nanocrystals in advanced functional nanomaterials». A review. *Nanoscale* 4, 3274-3294.
146. Kolb, H. C., Finn, M. G., Sharpless, K. B., (2001). «Click Chemistry : Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions», *Angewandte Chemie International Edition*, 40, p. 2004-2021.

147. Hafren, J., Zou, W., (2006). «Heterogeneous Organoclick Derivatization of Polysaccharides», *Macromolecular Rapid Communications* 27 (16): 1362-1366.
148. Tornøe, C. W., Christensen, C., Meldal, M., (2002). «Peptidotriazoles on Solid Phase:[1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides», *Journal of Organic Chemistry*, 67, 3057-3064.
149. Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin V. V., Sharpless, K. B., (2002). «Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" Of Azides and Terminal Alkynes», *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 2596-2599.
150. Liebert, T., Hänsch, C., et al. (2006), «Click Chemistry with Polysaccharides», *Macromolecular Rapid Communications* 27 (3): 208-213.
151. Gruškieñė Rūta, Čiuta Gediminas, Makuška Ričardas., (2009). «Grafting of Poly(ethylene glycol) to chitosan at C(6) position of glucosamine units via "click chemistry reactions», *Chemija*. 20 (4): p. 241-249.
152. Henriksson, M., Berglund, L.A., (2007). «Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde». *J. Appl. Polymer Sci.* 106 (4) : 2817-2824.
153. Ahola, S., Österberg, M., Laine J., (2008). «Cellulose nanofibrils - adsorption with poly(amideamine) epichlorhydrin studied by QCM-D and application as paper strength additive», *Cellulose*. 15 (2) : 303-314.
154. Stenzel, M. H., Davis, T. P., Fane, A. G., (2003), «Honeycomb Structured Porous Films Prepared From Carbohydrate Based Polymers Synthesised Via The RAFT Process », *J. Mater. Chem.*, 13: 2090-2097.
155. Hernandez-Guerrero, M., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C., Stenzel, M. H., (2005), «Polystyrene Comb Polymers Built On Cellulose or Poly(styrene-co-2-hydroxyethyl-methacrylate) Backbones As Substrates for the Preparation of Structured Honeycomb Films», *Eur. Polym. J.*, 41: 2264–2277.

156. Huisgen, R., (1984). «1,3-Dipolar Cycloadditional Chemistry», Wiley: New York, 1984.
157. Wang Z., Qin H., (2003). «Regioselective Synthesis of 1,2,3-Triazole Derivatives Via 1,3 Dipolar Cycloaddition Reactions in Water», *Chemical Communications*, p. 2450-2451.
158. Demko, Z. P., Sharpless, K. B., (2002). «A Click Chemistry Approach to Tetrazoles by Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition : Synthesis of 5-Sulfonyl Tetrazoles from Azides and Sulfonyl Cyanides», *Angewandte Chemie International Edition*, 41, p. 2110- 2113.
159. Demko, Z. P., Sharpless, K. B.,(2002). «A Click Chemistry Approach to Tetrazoles by Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition : Synthesis of 5-Acyltetrazoles from Azides and Acyl Cyanides», *Angewandte Chemie International Edition*, 41, p. 2113- 2116.
160. Bock V. D., Hiemstra, H., Van Maarseveen J. H., (2006). «Cu-Catalyzed Alkyne-Azide "Click" Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective», *European Journal of Organic Chemistry*, p. 51- 68.
161. Himo, F., Lovell, T., Hilgraf, R., Rostovtsev, V. V., Noodleman, L., Sharpless, K. B., Fokin, V. V., (2005). «Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. Dft Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates», *J. American Chemical Society*, 127, p. 210-216.
162. Helms, B., Mynar J. L., Hawker, C. J., Fréchet, J. M., (2004). «Dendronized Linear Polymers Via " Click Chemistry "», *J. American Chemical Society*, 126, p. 15020- 15021.
163. Lee, J. W., Kim, B., Kim, J. H., Shin, W. S., Jin, S., (2006). «Synthesis of Frechet Type Dendritic Benzyl Propargyl Ether and Frechet Type Triazole Dendrimer», *Tetrahedron*, 62, p. 894- 900.

164. Lewis, W. G., Magallon, F. G., Fokin, V. V., Finn, M. G., (2004). «Discovery and Characterization of Catalysts for Azide-Alkyne Cycloaddition by Fluorescence Quenching», *J. American Chemical Society*, 126, p. 9152- 9153.
165. Pachon, L. D., Van Maarseveen, J. H., Rothenberg, G., (2005). « Click Chemistry : Copper Clusters Catalyse the Cycloaddition of Azides with Terminal Alkynes», *Advanced Synthesis and Catalysis*, 347, p. 811- 815.
166. Ogueira, H. A., Fokas, D., Isome, Y., Chan, P. C.-M., Baldino, C. M., (2005). «Regioselective Synthesis of [1,2,3]-Triazoles Catalyzed by Cu(I) Generated in Situ from Cu(O) Nanosize Activated Powder and Amine Hydrochloride Salts», *Tetrahedron Letters*, 46, p. 2911- 2914.
167. Meldal, M., Tornøe, C. W., (2008). «Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition», *Chemical Reviews*, 108, p. 2952-3015.
168. Kolb, H. C., Sharpless, K. B., (2003). «The Growing Impact of Click Chemistry on Drug Discovery», *Drug Discovery Today*, 8, p. 1128- 1137.
169. Roper, S., Kolb, H. C., (2006). «Click Chemistry for Drug Discovery», *Methods and Principles in Medicinal Chemistry*, 34, p. 313-339.
170. Lutz, J.-F., Zarafshani, Z., (2008). «Efficient Construction of Therapeutics, Bioconjugates, Biomaterials and Bioactive Surfaces Using Azide-Alkyne "Click" Chemistry», *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, p. 958-970.
171. Fokin, V. V., Finn, M. G., Sharpless, K. B., (2006). «Polymeric Materials Via Click Chemistry», PCT WO 2006/012569, 02.02.2006, United States.
172. Ringot, C.; Sol, V.; Granet, R.; Krausz, P. (2009). «Porphyrin-grafted cellulose fabric: New photobactericidal material obtained by "click-chemistry" reaction». *Mater. Lett.* 63, 1889-1891.
173. Pohl, M.; Heinze, T. (2008). «Novel biopolymer structures synthesized by dendronization of 6-deoxy-6-aminopropargyl cellulose». *Macromol. Rapid Commun.* 29, 1739-1745.

174. Filpponen, I.; Argyropoulos, D.S., (2010). «Regular linking of cellulose nanocrystals via click chemistry: Synthesis and formation of cellulose nanoplatelet gels». *Biomacromolecules* 11, 1060-1066.
175. Fenn, D.; Pohl, M.; Heinze, T., (2009). «Novel 3-O-propargyl cellulose as a precursor for regioselective functionalization of cellulose». *React. Funct. Polym.* 69, 347-352.
176. De Geest, B.G.; van Camp, W.; Du Prez, F.E.; De Smedt, S.C.; Demeester, J.; Hennink, W.E., (2008). «Degradable multilayer films and hollow capsules via a ‘click’ strategy». *Macromol. Rapid Commun.* 29, 1111-1118.
177. Samatya, S.; Orhan, E.; Kabay, N.; Tuncel, A., (2010). «Comparative boron removal performance of monodisperse-porous particles with molecular brushes via “click chemistry” and direct coupling». *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Asp.* 372, 102-106.
178. Bernard, J.; Save, M.; Arathoon, B.; Charleux, B., (2008). «Preparation of a xanthate-terminated dextran by click chemistry: Application to the synthesis of polysaccharide-coated nanoparticles via surfactant-free ab initio emulsion polymerization of vinyl acetate». *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 46, 2845-2857.
179. Zhong, J.; Chau, Y., (2010). «Synthesis, characterization, and thermodynamic study of a polyvalent lyticpeptide-polymer conjugate as novel anticancer agent». *Bioconjugate Chem.* 21, 2055-2064.
180. Zhang, F.; Bernet, B.; Bonnet, V.; Dangles, O.; Sarabia, F.; Vasella, A., (2008). «2-Azido-2-deoxycellulose: Synthesis and 1,3-dipolar Cycloaddition». *Helv. Chim. Acta.* 91, 608- 617.
181. Ifuku, S.; Wada, M.; Morimoto, M.; Saimoto, H., (2011). «Preparation of highly regioselective chitosan derivatives via “click chemistry”». *Carbohydr. Polym.* 85, 653-657.

182. Bao, H.; Li, L.; Leong, W.C.; Gan, L.H., (2010). «Thermo-responsive association of chitosan-graft-poly(Nisopropylacrylamide) in aqueous solutions hongqian». *J. Phys. Chem. B.* 114, 10666-10673.
183. Xiao, C.; Lu, D.; Xu, S.; Huang, L., (2011). «Tunable synthesis of starch-poly(vinyl acetate) bioconjugate». *Starch* 63, 209-216.
184. Tankam, P.F.; Müller, R.; Mischnick, P.; Hopf, H., (2007). «Alkynyl polysaccharides: Synthesis of propargyl potato starch followed by subsequent derivatizations». *Carbohydr. Res.* 342, 2049-2060.
185. Tizzotti, M.; Labeau, M.-P.; Hamaide, T.; Drockenmuller, E.; Charlot, A.; Fleury, E., (2010). «Synthesis of thermosensitive guar-based hydrogels with tunable physico-chemical properties by click chemistry». *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 48, 2733-2742.
186. Hu, X.; Li, D.; Zhou, F.; Gao, C., (2011). «Biological hydrogel synthesized from hyaluronic acid, gelatin and chondroitin sulfate by click chemistry». *Acta Biomater.* 7, 1618-1626.
187. Upadhyay, K.K.; Le Meins, J.-F.; Misra, A.; Voisin, P.; Bouchaud, V.; Ibarboure, E.; Schatz, C.; Lecommandoux, S., (2009). «Biomimetic Doxorubicin loaded polymersomes from hyaluoran-block-poly(γ -benzyl glucamate) copolymers». *Biomacromolecules* 10, 2802-2808.
188. Yamaguchi, M.; Kojima, K.; Hayashi, N.; Kakizaki, I.; Kon, A.; Takagaki, K., (2006). «Efficient and widely applicable method of constructing neo-proteoglycan utilizing copper(I) catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition». *Tetrahedron Lett.* 47, 7455-7458.
189. Hasegawa, T.; Umeda, M.; Numata, M.; Li, C.; Bae, A.-H.; Fujisawa, T.; Hara-guchi, S.; Sakurai, K.; Shinkai, S., (2006). «Click Chemistry on polysaccharides: A convenient, general, and monitorable approach to develop (1->3)- β -D-glucans with various functional appendages». *Carbohydr. Res.* 341, 35-40.

190. Heinze, T.; Schöbitz, M.; Pohl, M.; Meister, F., (2008). «Interactions of ionic liquids with polysaccharides. IV- Dendronization of 6-azido-6-deoxy cellulose». *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 46, 3853-3859.
191. Pohl, M.; Morris, G.A.; Harding, S.E.; Heinze, T., (2009). «Studies on the molecular flexibility of novel dendronized carboxymethyl cellulose derivatives». *Eur. Polym. J.* 45, 1098-1110.
192. Zhang, J.; Xu, X.-D.; Wu, D.-Q.; Zhang, X.-Z.; Zhuo, R.-X., (2009). « Synthesis of thermosensitive p(NIPAAm-co-HEMA)/cellulose hydrogels via “click” chemistry». *Carbohydr. Polym.* 77, 583-589.
193. Zampano, G.; Bertoldo, M.; Ciardelli, F., (2010). «Defined chitosan-based networks by C-6-Azide-alkyne “click” reaction». *React. Funct. Polym.* 70, 272-281.
194. Krouit, M.; Bras, J.; Belgacem, M.N., (2008). «Cellulose surface grafting with polycaprolactone by heterogeneous click-chemistry». *Eur. Polym. J.* 44, 4074-4081.
195. Yuan, W.; Zhao, Z.; Gu, S.; Ren, T.; Ren, J., (2011). «Synthesis and self-assembly of pH-responsive chitosan graft copolymer by the combination of atom transfer radical polymerization and click chemistry». *Mater. Lett.* 65, 793-796.
196. Yuan, W.; Li, X.; Gu, S.; Cao, A.; Ren, J., (2010). «Amphiphilic chitosan graft copolymer via combination of ROP, ATRP, and click chemistry: Synthesis, self-assembly, thermosensitivity, fluorescence, and controlled drug release». *Polymer* 52, 658-666.
197. Atalla, R., Beecher, J., Caron, R., Gray, D., (2005). «Nanotechnology for the forest products industry: Vision and Technology Roadmap», Ed. Tappi Press, ISBN: 1-59510-087-3, 884 pages.
198. Ankerfors, M., (2011). «Nanocellulose - for the first time on a large production of nanocellulose inaugurated», 22 february 2011, ISSN: 1652-6503, <http://www.innventia.com/templates/STFIPage – 9469, aspx>.

199. McCormick, C., (2010). «Nanocellulose steps up on stage» Pulp and Paper Canada, July/August 2010, pp. 15-16.
200. Loranger, E., Paquin, M., Daneault, C., Chabot, B., (2011). «Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor», Chem. Eng. J. 178; 359-365.
201. Paquin, P., Loranger, E., Hannaux, V., Chabot, B., Daneault, C., (2013). «The use of Weissler method for scale-up a kraft pulp oxidation by TEMPO-mediated system from a batch mode to a continuous flow-through sonoreactor», Ultrasonics Sonochemistry 20; 103-108.
202. Leroux, J., Robert, S., Chabot, B., Daneault, C., (2009). «Spectroscopic Study of TEMPO-Oxidized Deinked Pulp», J. Wood Chemistry and Technology, 29 (2):75-86.
203. Mao, L.-S., Law, K. N., Daneault, C., Brouillette, F., (2008). «Effect of 4-acetamido-TEMPO-Mediated Oxidation Conditions on the Formation of Carboxylic Acid Groups on Mechanical Pulp Fibres», J. Pulp Paper Sci., 34 (4): 198-202.
204. Law, K.-N., Daneault, C., Guimond, R., (2008). «Tempo-Mediated Oxidation of Softwood Thermomechanical pulp long fibres», Cell. Chem. Technol., 42 (1-3); 31-36.
205. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A., (2007). «Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose». Biomacromol. 8 (8), 2485-2490.
206. Saito, T., Hirpta, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., Isogai, A., (2009). «Individualization of Nanosized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO», Biomacromolecules 10, 1992-1996.
207. Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, A. Saito, T., Iwata, T., (2010). «Comparaison Study os TEMPO-analogous Compounds on Oxidation Efficiency of Wood Cellulose for Preparation of Cellulose Nanofibrils», Polymer Dégradation and Stability 95

- (8); 1394-1398.
208. Bragd, P. L., Besemer, A. C., Van Bekkum, H., (2001). «TEMPO-derivatives as Catalysts in the Oxidation of Primary Alcohol Groups in Carbohydrates», *J. Molecular Catalysis A* 170; 35-42.
 209. Guimond, R., Chabot, B., Daneault, C., (2010). «Production of Cellulose Nanocelluloses by TEMPO-mediated Oxidation of Unbeaten Kraft Pulp», 96th Annual Meeting PAPTAC, Montréal, p. 161-167.
 210. Guimond, R., Chabot, B., Law, K. N., Daneault, C., (2010). «The Use of Cellulose Nanocelluloses in Papermaking» *Journal of Pulp and Paper Science* 36 (1-2): 55-61.
 211. Roumani, M., (2004), «Modification chimique de surface de cristaux de cellulose: Oxydation au TEMPO et couplage des amines». Thèse de doctorat en Chimie-Physique Moléculaire et structurale. Université Joseph Fourier.
 212. Bragd, P.L., Besemer, A.C., van Bekkum, H., (2000), «Bromide-free TEMPO-mediated Oxidation of Primary Alcohol Groups in Starch and Methyl α -D-glucopyranoside», *Carbohydrates. Res.* 328 (3): 355-363.
 213. Kitaoka, T., Isogai, A., Onab F., (1999). «Chemical Modification of Pulp Fibers by TEMPO-mediated Oxidation», *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 15 (3); 177-182.
 214. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai A., (2007), «Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO- Mediated Oxidation of Native Cellulose», *Biomacromol.* 8 (8): 2485-2490.
 215. Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J., Vignon, M., Isogai, A., (2006), «Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose», *Biomacromol.* 7 (6): 1687-1691.
 216. Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi, H., (2011). «TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibers». *Nanoscale* 3; 71-85
 217. Rattaz, A., Mishra, S. P., Chabot, B., Daneault. C., (2011). «Cellulose nanocellulose by sonocatalysed-TEMPO-oxidation». *Cellulose* 18; 585-593.

218. Mishra, S. P., Thirree, J., Manent, A. S., Chabot, B., Daneault, C., (2011). «Ultrasound-catalyzed TEMPO-Mediated oxidation of native cellulose for the production of nanocellulose: effect of process variables». *Bioresources* 6 (1); 121-143.
219. Mishra, S. P., Manent, A. S., Chabot, B., Daneault, C., (2012), «Production of nanocellulose from native cellulose – Various utilizing ultrasound», *Bioresources* 7 (1), 422-436.
220. Mishra, S. P., Manent, A. S., Chabot, B., Daneault, C., (2012), «The Use of Sodium Chlorite in Post-Oxidation of TEMPO-oxidized Pulp: Effect on Pulp Characteristics and Nanocelluloses Yield», *J. Wood Chem. Technol.* 32; 137-148.
221. Lasseguette, E., Roux, D., Nishiyama, Y., (2008). «Rheological Properties of Microfibrillar Suspension of TEMPO-Oxidized Pulp». *Cellulose* 15; 425-433.
222. Ishii, D., Saito, T., Isogai, A., (2011). «Viscoelastic Evaluation of Average Length of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-mediated Oxidation». *Biomacromolecules* 12; 548-550.
223. Loranger, E., Piché, A. O., Daneault, C., (2012). «Influence of High Shear Dispersion on the Production of Cellulose Nanofibers by Ultrasound-Assisted TEMPO-Oxidation of Kraft Pulp». *Nanomaterials* 2; 286-297.
224. Draye, M., Estager, J., (mai 2009). «Sonochimie organique». *Techniques de l'ingénieur* K1250-1 – K1250-12.
225. Timothy J. Mason, John P. Lorimer. (2002). «Applied sonochemistry, The uses of power ultrasound in chemistry and processing», Wiley-VCH, ISBN 3-527-30205-0.
226. K.S. Suslick. (1989). «The chemicals effects of ultrasound», *Scientifia American*, February 1989, p. 80-86.
227. Mead, E. L., Sutherland, R. G., Verral, R. E., (1976). «The effect of ultrasound on water in the presence of dissolved gases», *Can. J. Chem.* 54; 1114.

228. Kardos, N., Luche, J. L., (2001). «Sonochemistry of carbohydrate compound», *Carbohydrate Research* 332; 115-131.
229. Szalay, A. Z. (1933). «Ultrasonically treated isoprene rubber», *Phys. Chem.* A164, 234-240.
230. Szent-Gyorgyi, A. (1933). «Chemicals and biological effect of ultrasonics radiation», *Nature* 131; 278.
231. Heusinger, H., (1987). «A comparison of the product formation induced by ultrasonic waves and gamma-rays in aqueous D-glucose solution», *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1987, 185 (2); 106-110.
232. Heusinger, H., (1987). «A comparison of the degradation products formed in aerated, aqueous alpha-D-glucose solutions by ultrasound and gamma rays», *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 185 (2); 447-456.
233. Heusinger, H., (1988). «Action of ultrasound on deoxygenated aqueous solutions». *Carbohydrate Research* 181 (1); 67-75.
234. Brochette-Lemoin, S., Joannard, D., Descotes, G., Bouchu, A., Que neu, Y., (1999). «Sonocatalysis of TEMPO-mediated oxidation of glucosides». *J. Moléculaire Catalysis A: Chemicals* 150; 31-36.
235. Paquin, M., Loranger, E., Hannaux, V., Chabot, B., Daneault, C., (2013). «The use of Weissler method for scale-up a kraft pulp oxidation by Tempo-mediated system from a batch mode to a continuous flow-through sonoreactor». *Ultrasonics Sonochemistry* 20; 103-108.
236. Loranger, E., Paquin, M., Daneault, C., Chabot, B., (2011). «Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor». *Chem. Engineering J.* 178 ; 359-365.
237. Lindfors J., Salmi J. Laine J., Stenius P., 2007, « AKD and ASA model surfaces: preparation and characterization », *Bioresources*, Vol. 2, no. 4, p. 652-670.
238. Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry, , “Alkylketene dimer (AKD)”, [En ligne] Adresse URL : <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/AKD.htm>.

- 239.** Saito, T.; Isogai, A. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO mediated system. *Carbohydr. Polym.* 2005, 61, 183–190.
- 240.** Evans, R., Wallis, A. “ Cellulose molecular weights determined by viscosimetry”*J.Polym.Sci.*, 37,p.2331-2340, 1989